Studie

über die Säuren und den Alkohol im Wein und ihre quantitative Bestimmung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

Königl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 14. März 1907

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

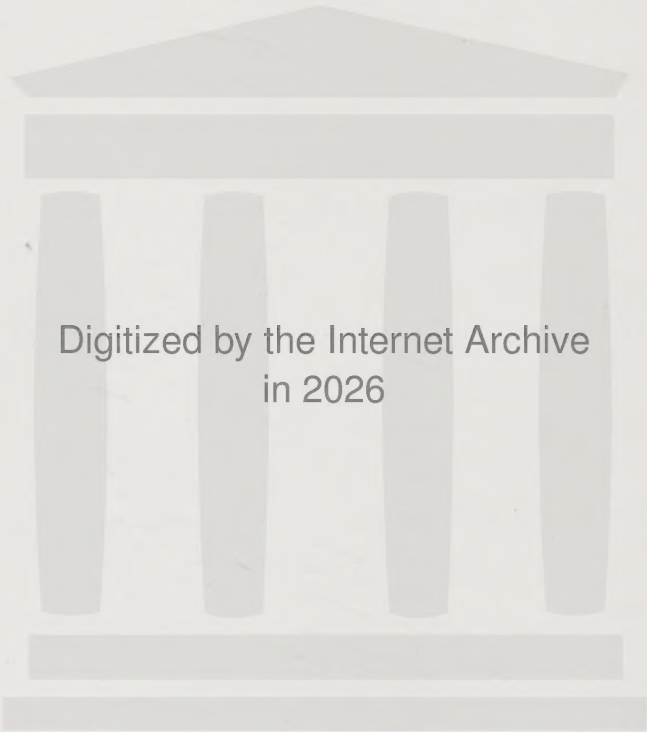
von

Gustav Quincke

aus Altena.

MÜNCHEN 1907

Druck Bickels Söhne, Lindwurmstrasse 30.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548322_0061

MEINEN TEUREN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

I. Betrachtungen über den Säuregrad des Weines

1. Die bisherige Bestimmung des Säuregrades
2. Feststellung, dass wohl die Bestimmung des Säuregrades ein grosses Hilfsmittel zur Beurteilung des Weines bietet, dass aber vor allem dazu nötig wäre, eine Methode zu besitzen, die einzelnen Säuren des Weines quantitativ bestimmen zu können 8

II. Theoretischer Teil 12

Kritischer Überblick über die bisher bekannten Bestimmungen der im Wein vorkommenden Stoffe 12
1. Bestimmungen des Alkohols 12
2. „ „ Glycerins 16
3. „ der Essigsäure 22
4. „ „ Milchsäure 23
5. „ „ Weinsäure 25
6. „ „ Äpfelsäure 29
7. „ „ Bernsteinsäure 31

III. Experimenteller Teil 34

1. Einwirkung von Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat auf die im Wein vorkommenden Hauptbestandteile . . 34
   a) Alkohol 35
   b) Essigsäure 36
   c) Milchsäure 38
   d) Weinsäure 42
   e) Äpfelsäure 43
   f) Bernsteinsäure 46
   g) andere organische Säuren 46
2. Trennungsmethode und quantitative Bestimmung von Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Alkohol 48

IV. Schlusssätze 60

Nur wenige Teile der Nahrungsmittelchemie haben sich einer so umfangreichen und eingehenden Bearbeitung zu erfreuen gehabt, wie die Chemie des Weines. Überaus zahlreich sind die Arbeiten, die sich mit der Analyse oder der Bestimmung einzelner Bestandteile des Weines und mit der Kritik der bisher bekannt gewordenen Untersuchungsmethoden befassen. Die Untersuchungsmethoden, soweit sie sich mit der Beurteilung des Weines abgeben, gipfeln alle mehr oder minder, wenn es sich nicht gerade um die Feststellung direkter Zusätze handelt, darin, dass sie neben der Bestimmung des Extrakt-, Zucker- und Aschengehaltes sich hauptsächlich auf die Analyse der Alkohole und Säuren ausdehnen. Dass gerade diese Bestimmungen einen wesentlichen Faktor in der Beurteilung bilden, hat seine Begründung darin, weil sie uns gleichzeitig einen Einblick in den Werdegang des Weines gewähren und die Alkohole und die Säuren die einzigen Bestandteile des Weines sind, welche sich leicht und unzweifelhaft als solche charakterisieren lassen. Vor allem sind die organischen Säuren die eine der wichtigsten Gruppen der im Weine vorkommenden Stoffe, denn sie sind es, die hauptsächlich den spezifischen Geschmack eines Weines mitbestimmen.

Bis im Jahre 1904 fasste man den Begriff des Säuregrades oder Acidität des Weines zusammen mit der Gesamtmenge der sauer reagierenden Bestandteile desselben und bestimmte sie allgemein durch Titriren eines abgemessenen Volumens. Als Indikator diente meist

empfindliches Lackmuspapier. Nach den bis auf die Jetztzeit geltenden, amtlichen Vorschriften für die chemische Untersuchung des Weines ist die Bestimmung der freien Säure und zwar der Gesamtsäure in folgender Weise auszuführen:

„25 ccm Wein werden bis zum beginnenden Sieden erhitzt und die heisse Flüssigkeit mit einer Alkalilauge, welche nicht schwächer als ein viertel normal ist, titriert. Wird Normallauge verwendet, so müssen Büretten von etwa 10 ccm Inhalt benutzt werden, welche die Abschätzung von $^1/_{100}$ ccm gestatten. Der Sättigungspunkt wird durch Tüpfeln auf empfindlichem, violetten Lackmuspapier festgestellt; dieser Punkt ist erreicht, wenn ein auf das trockne Lackmuspapier aufgesetzter Tropfen keine Rötung mehr hervorruft. Die freien Säuren sind als Weinsteinsäure zu berechnen."

Die Berechnung hat in der Weise zu geschehen, dass man ermittelt, wie viel Gramm freie Säure, also Gesamtsäure, auf Weinsäure bezogen, in 100 ccm Wein enthalten sind. Diesem Zusammenfassen der beiden Begriffe der Säure und der Acidität trat Paul und Günther[1]) entgegen indem sie feststellten, dass man wohl durch titrimetrische Bestimmungsmethoden imstande ist, die Menge der sogenannten „freien Säure" im Wein zu ermitteln, dass aber die auf diese Weise erhaltenen Zahlen keinerlei Aufschluss über den Säuregrad oder die Acidität des Weines geben. Eine bekannte Tatsache ist es, dass die Salzsäure eine stärkere Säure ist, als die Essigsäure, jedoch erst auf Grund neuerer chemisch-physikalischer Methoden ist man in den Stand gesetzt worden, dieses Stärkeverhältnis zahlenmässig anzugeben. In dem gewählten Beispiel ist der Säuregrad der Salzsäure bei gleicher Konzentration ungefähr siebzigmal so gross, als derjenige der Essigsäure. Nimmt man also beispielsweise zwei gleiche Volumina einer normalen Salzsäure und einer normalen Essigsäure, so verbrauchen diese bei der

[1]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt. Bd. XXIII, Heft I, S. 4.

Titration gleiche Mengen Normal-Natronlauge. Es werden in beiden Fällen trotz des ausserordentlich verschiedenen Säuregrades dasselbe Quantum Lauge benötigt. Die Titration gibt also einen Bescheid über die molekulare Menge der in den Lösungen befindlichen Salzsäure und Essigsäure, jedoch auf das Stärkeverhältnis dieser beiden Säuren oder über den Säuregrad kann man keine Schlüsse ziehen. Analog dem obigen Beispiel ist die Titration der verschiedenen organischen Säuren im Wein, denn diese sind in Bezug auf ihre Stärke sehr verschieden. Die Weinsäure ist bei derselben Konzentration siebenmal stärker als die Essigsäure, während die Bernsteinsäure, Apfelsäure und Milchsäure ihrer Stärke nach zwischen beiden ersteren liegen. Wie man daraus ersehen kann, lässt die Menge der freien Säure im Wein absolut keine Schlüsse darauf ziehen, wie sauer ein Wein ist. Diese Erörterungen berechtigen zu der Folgerung, dass die titrimetrischen Bestimmungen wohl Aufklärung über die Menge der freien Säure des Weines geben, nicht aber über seinen Säuregrad. Wenn wir also bisher imstande waren, die Gesamtsäure im Wein zu bestimmen, aber nicht feststellen konnten, wie sauer ein Wein ist, so haben gerade Paul und Günther uns gezeigt, dass wir mit Hilfe der neueren physikalischen Methoden auch die letztere Frage, die ohne Zweifel im Vordergrund des praktischen Interesses steht, lösen können.

Eine Säure kann man im allgemeinen als eine Verbindung bezeichnen, welche in wässriger Lösung Wasserstoff-Jonen bildet. Wie stark eine Säure ist, hängt von dem dissoziierten Bruchteil der in Lösung befindlichen Säuremolekeln ab. Je grösser die Menge der dissoziierten Säuremolekeln ist, je grösser demnach die Konzentration der Wasserstoff-Jonen in der Lösung bei gleicher Menge gelöster Säure ist, desto stärker ist die Säure. Das Charakteristische einer saueren Lösung ist das Vorhandensein von Wasserstoffionen und je grösser deren Konzentration, um so sauerer ist die Lösung.

Diese Anschauung wenden nun Paul und Günther auf den Wein an, welcher eine Lösung von Säuren und Salzen in Wasser bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkohol, Glyzerin, Zuckerarten und anderen Nichtelektrolyten darstellt. Und sie stellen den Satz auf, der Säuregrad des Weines ist identisch mit der Konzentration der darin enthaltenen Wasserstoffionen und diese Konzentration der Wasserstoffionen bestimmen sie durch die Rohrzuckerinversion und die Essigesterkatalyse. Obgleich nun diese Methode auch von immens praktischer Bedeutung war und ein grosses Hilfsmittel für die Beurteilung eines Weines bietet, so gab sie aber immerhin noch keinen Aufschluss über das Verhältnis der einzelnen Säuren im Wein zueinander. Gerade letzteres wäre wichtig, nicht nur weil wir dadurch einen grösseren Einblick in die Entstehung des Weines hätten, sondern weil als Vorbedingung für das weitere Studium der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Weines unbedingt erforderlich ist, dass wir die einzelnen Säuren quantitativ zu bestimmen vermögen. Wohl existieren eine grosse Zahl von Arbeiten, die versucht haben, die einzelnen Säuren zu bestimmen, doch hat bisher eine vollständige quantitative Bestimmung der einzelnen Säuren nicht durchgeführt werden können. Um nun zu diesem Ziele zu gelangen, war das Nächstliegende zu untersuchen, ob ein hergestelltes Gemisch der hauptsächlich im Wein vorkommenden Stoffe sich quantitativ nebeneinander bestimmen lässt. Letztere Frage zu lösen war daher meine nächste Aufgabe. Und zwar sollte die Möglichkeit geprüft werden, folgende Mischung quantitativ zu trennen: Alkohol, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, in Gegenwart von Glyzerin.

Ehe ich zur Lösung meiner Aufgabe schritt, habe ich eine Reihe von Studien speziell über das Verhalten von Alkohol, Glyzerin und der oben erwähnten Säuren gegen Oxydationsmittel durchgeführt, so dass meine Arbeit in folgende Teile zerfällt.

Der erste Teil bietet einen kritischen Überblick über die Analyse des Alkohols und der organischen Säuren im Wein.

Der zweite Teil enthält die Ergebnisse von der Einwirkung von Kaliumpermanganat und Kaliumdichronat auf Alkohol und auf diese Säuren.

Im dritten Teile ist eine quantitative Analyse obigen Gemisches durchgeführt.

II. Theoretischer Teil.

Bestimmungen des Alkoholes.

Die ersten alkoholometrischen Untersuchungen wurden, durch die englische Regierung veranlasst, von Blagden und Gilpin 1794 ausgeführt. Diese umfangreichen Untersuchungen waren grundlegend für die preussischen offiziellen Bestimmungen, die 1811 durch Tralles genau revidiert und umgearbeitet wurden. In Frankreich wurden 1824 die Arbeiten von Gay-Lussac zur gesetzlichen Grundlage für die Gehaltsbestimmung weingeistiger Flüssigkeiten. Trotzdem nun die Arbeiten von Tralles und Gay-Lussac sehr gut übereinstimmten, so traten dennoch Zweifel gegen deren Richtigkeit auf, die jedoch durch eine Kommission der Pariser Akademie der Wissenschaften beseitigt wurden. Für Deutschland hat A. F. W. Brix die vorhandenen Zahlen revidiert und Tabellen berechnet, die als offizielle Grundlage für die Alkoholometrie noch heute gelten. Die Wertschätzung von Gemischen, welche ausser Alkohol nur noch reines Wasser enthalten, ist auf das Genaueste ausgeführt, vermittelst des spezifischen Gewichtes. Bei einem bestimmten Gehalt an Alkohol hat ein Gemisch immer ein gewisses spezifisches Gewicht. Zur Bestimmung des letzteren bedient man sich eines eigens dazu hergestellten Aräometers, der ein direktes Ablesen des spezifischen Gewichtes gestattet. Mit Hilfe einer Tabelle erfährt man den Alkoholgehalt.

Ein anderes Verfahren gründet sich darauf, dass wässrige Gemische von einem bestimmten Alkoholgehalt auch einen bestimmten Gefrier- und Siedepunkt haben. Wiederum werden auch hier die Werte von einer empirisch festgestellten Tabelle abgelesen.

Diese Methoden lassen sich mit guten Resultaten bei Gemischen von Alkohol und Wasser verwenden, jedoch nicht, wenn noch andere Stoffe zugegen sind. Deshalb ist es erforderlich, um den Alkohol im Wein zu bestimmen, dass der Alkohol vorher durch Destillation getrennt wird. Es befindet sich dann in der Vorlage ein Gemisch von Alkohol und Wasser, welches mittels des spezifischen Gewichtes bestimmt werden kann. Der auf diese Weise ermittelte Gehalt an Alkohol entsprach nicht immer dem wahren Gehalt und man suchte andere Methoden, die genauere und sichere Resultate liefern würden. Geissler konstruierte den Vaporimeter, der im wesentlichen auf die Bestimmung der vom Alkohol abhängigen Dampfspannung beruht[1]). Dieser Apparat gestattet zwar ein schnelles Arbeiten, jedoch bedarf auch hier das Ergebnis einer Korrektion, da die Siedetemperatur immer mit dem herrschenden Luftdruck korrespondiert. Ein Apparat, welcher vielfach in Frankreich und in Italien Verwendung findet, ist das Ebullioskop[2]).

Das Prinzip dieses Instrumentes ist die Feststellung der Differenz zwischen dem Siedepunkt von reinem Wasser und dem der alkoholischen Flüssigkeit. Die verschiedenen Siedepunkte entsprechen immer dem Verhältnis des Alkohols zum Wasser, beeinflusst von den übrigen gelösten Bestandteilen. Wenn auch letzteres kein wesentliches Moment dabei ist, so hat dies immerhin eine grössere oder kleinere Einwirkung auf den Siedepunkt, je nachdem die Säuren, Salze, Zucker und sonstige Stoffe in grösserer oder kleinerer Menge vorhanden sind.

Andere physikalische Eigenschaften der Alkoholmischung wurden zu Bestimmungen verwendet. So z. B. wurde der Brechungsexponent[3]) der alkoholischen und der alkoholfreien Flüssigkeit mit dem Refraktometer

---

[1]) Ztschr. anal. Chem. 12, 48. Chem. Ctrbl. 73, 358. 87, 733. 97, 915. Analyst. 22, 225. 92, I 339 u. 345.

[2]) Ztschr. Nahrungsm. 11, 154. Chem. Ctrbl. 97, II, 230; 04 I 319. Ztschr. f. ang. Chem. 654. Wien. K. k. Landw. chem. Vers.-St. Chem. Ctrbl. 97 I 266.

[3]) Riegler, Ztschr. f. anal. Chem. 35, 27.

bestimmt. Ferner wurde die Dichte und Oberflächenspannung[1]) durch die Anzahl Tropfen ermittelt, die aus einer Öffnung von bekannter Grösse ausfliessen. Die Anzahl der Tropfen vermehrt sich mit steigendem Alkoholgehalt.

Wartha[2]) bestimmte die niedrigste Temperatur, bei denen Gemenge von Luft mit Alkoholdämpfen verschiedener Temperatur gesättigt, sich entzünden.

1873 benutzte Oudemann[3]) die Löslichkeitsverhältnisse von Cinchonin in Alkohol, um diesen im käuflichen Chloroform quantitativ zu bestimmen. Es ist nicht näher untersucht worden, ob sich dieses Verfahren auch auf den Wein anwenden lässt, doch ist dies kaum anzunehmen.

Andere Methoden, die mindestens einen ebenso grossen Anspruch auf Genauigkeit haben, sind folgende:

1. Versetzen[4]) einer alkoholischen Harzlösung mit Wasser bis zur Trübung. Aus der Menge des zur Erreichung dieses Punktes nötigen Wassers wird dann empirisch der Alkoholgehalt berechnet.

2. Der Alkohol wird mit Hilfe von Kaliumkarbonat[5]) oder Petroläther[6]) isoliert.

Die Anwendung hallymetrischer Methoden[7]) fusst darauf, dass Kochsalz sich bei jeder Temperatur zwischen 0^0—100^0 in einer gleich grossen Menge Wasser löst.

Den Alkohol auf chemischem Wege zu bestimmen, führte zu besseren Ergebnissen. So z. B. konnten 0,012 g dadurch mit Sicherheit nachgewiesen werden, dass der Alkohol mit Jod in alkalischer Lösung Jodoform bildet.[8])

---

[1]) Duclaux, C. r 78, 951. Chem. Ctrbl. 74, 303. 95, I, 1086. 95, II, 664. Satteron, C. r. 78. 1147. Chem. Ctrbl. 74, 331. Traube, Berl. Ber. 20, 2644. 2825. 2829. Ztschr. f. anal. Chem. 26, 656.

[2]) C. r. 90, 1008. Chem. Ctrbl. 80, 329. Rackow u. Schlarbanon, Chem. Ctrbl. 04, II, 1760.

[3]) Ztschr. f. anal. Chem. 11, 287. Chem. Ctrbl. 73, 1 u. 73, 184.

[4]) Antonio Carpené, Ztschr. f. anal. Chem. 35, 221. Chem. Ctrbl. 91, I, 762.

[5]) Bohlig, Ztschr. f. anal. Chem. 25, 19. Chem. Ctrbl. 86, 413.

[6]) Hefelmann, Chem. Ctrbl. 96, II, 1195. Letzsche, Chem. Ctrbl. 03, I, 1001.

[7]) Fuchs, Chem. Ctrbl. 78, 807. Wittstein, Chem. Ctrbl. 78, 807. Thorpe. Proceedings Chem. Soc. 19, 13. Chem. Ctrbl. 03. I, 603, 897.

[8]) Lieben, Chem. Ctrbl. 70, 66. 70, 113.

Andere Autoren[1]) untersuchten die Esterbildung durch Einwirkung von Säureanhydrid in Gegenwart von Pyridin[1]) oder von Acetylchlorid auf Alkohol.[1]) Abgesehen von den Eigenschaften dieser beiden Reagentien, die kein leichtes Operieren gestatten, wurden nur teilweise Mitteilungen über den quantitativen Verlauf gemacht.

Schon lange bevor die erwähnten Reaktionen ausgeführt wurden, war das Verhalten des Oxydationsmittels zum Alkohol bekannt, jedoch erst in den letzten Dezenien ist der Verlauf quantitativ untersucht worden. Bei diesen wie bei folgenden Methoden musste der Alkohol erst durch Destillation getrennt werden, um ihn von oxydablen Stoffen des Weines zu entfernen. Man gab zu dem wässrigen Destillat eine bekannte Menge Permanganatlösung, dann einen gemessenen Überschuss von Kaliumtetraoxatat und titrirte darauf mit Permanganat zurück.[2]) Die Oxydation mit Chromsäure zu Aldehyd, Destillation desselben und volorimetrische Bestimmung des Aldehydes mittels einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung, ist durch die vielen Manipulationen keine geeignete Methode für die Praxis.[3]) Vielmehr hatten Cottes[4]) Untersuchungen vom Jahre 1897, welche auch den Alkohol in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumdichromat zu Essigsäure oxydierten und den Überschuss mit Ferroammonsulfat[5]) oder mit Natriumthiosulfat zurücktitrirten, Aussicht auf grossen Erfolg. Jedoch treten auch hier Übelstände[6]) dadurch auf, dass die Konzentration nicht richtig gewählt werden konnte oder, dass die Endreaktion unsicher zu erkennen war.[7]) Aus diesem Grunde versuchte man die

[1]) Bölsing, Chem. Ctrbl. 01, II, 1223.
Adam, Österr. Chemiker-Ztg. 2, 241. Chem. Ztrbl. 99. I, 1226. Freyer, Chem. Ctrbl. 01, II, 900.

[2]) Röse, Ztschr. angew. Chem. 1, 31. Chem. Ctrbl. 88, 308. Ztschr. f. anal. Chem. 26, 355. Benedict, Chem. Ctrbl. 91, II, 231. Grünhut, Ztschr. f. anal. Chem. 30, 720. Benedict u. Neudörfer, Ztschr. f. anal. Chem. 31, 464.

[3]) G. Argenson, Bull. Soc. Chim. Paris 27, 1000. Chem. Ctrbl. 02, II, 1276.

[4]) Chem. Ctrbl. 98, I, 226. Benedict u. Norris, Chem. Ctrbl. 98, I, 1069. Journ. Americ. chem. Soc. 20, 293. Nicloux (Bordas u. Raczkowski), C. r. 123, 1071. Ztschr. f. anal. Chem. 38. 257.

[5]) Martin, Mon. scient. 17, 570. Chem. Ctrbl. 03, II, 745.

[6]) Journ. Americ. Chem. Soc. 20, 293. Chem. Ctrbl. 98, I, 1069.

[7]) Rev. intern. salsie 10, 206. Chem. Ctrbl. 98, I, 226.

gebildete Essigsäure abzudestilliren[1]) um sie dann titrimetrisch zu bestimmen. Man muss deshalb zwei Destillationen ausführen, die natürlich die Genauigkeit des Verfahrens beeinträchtigen.

Hager[2]) bestimmte den Alkohol des Weines indirekt dadurch, dass er 50 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf ein Drittel eindampfte und den Rückstand vor dem vollständigen Erkalten, um einer Weinsteinausscheidung vorzubeugen, in ein 50 ccm fassendes Pyknaneter brachte, und nach dem Erkaltenlassen bis zur Marke mit destillirtem Wasser auffüllte. Von der so erhaltenen Lösung bestimmte man das spezifische Gewicht. Aus der Differenz des spezifischen Gewichtes des Weines und des entgeisteten und wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Weines, subtrahiert von 1,000, berechnet sich das spezifische Gewicht eines Weingeistes von demselben Gehalt, welchen der ursprüngliche Wein besitzt.

Bestimmungen des Glycerins.

Sehr geteilte Ansichten herrschen zur Zeit noch über die Entstehung des Glycerins bei der Gärung des Mostes. Diese widersprechenden Ergebnisse erklären sich vielleicht durch die analytischen Schwierigkeiten. Die üblichen Verfahren der Glycerinbestimmungen, welche jetzt noch zur Anwendung kommen, sind teilweise noch sehr ungenau, denn das Glycerin, welches zur Wägung kommt, ist sehr unrein, besonders bei zuckerhaltigen Flüssigkeiten, z. B. Süssweinen, angegorenen Most. Das sogenannte Reichsverfahren zur Bestimmung des Glycerins, welches hauptsächlich sich auf die Arbeiten von Neubauer und Borgmann[3]) stützt, bezweckt, den Gehalt des erhaltenen,

[1]) Nicloux, Chem. Ctrbl. 00, I, 1036 und 04, II, 479. C. r. 130, 855. Pozzi-Escot, Chem. Ctrbl. 02, I, 545 und 04, I. 1456, 04, II, 733. Anal. chim. anal. appl. 9, 214.

[2]) Pharmac. Ctrhalle 19, 161.

[3]) Ztschr. f. anal. Chem. XVII, 442. Borgmann, Ztschr. f. anal. Chem. 20, 425. 21, 239. Kayser, Ztschr. f. anal Chem. 23, 298. Barth, Pharm. Ctrh. 25, 483. 27, 244. Medicus, Rep. anal. Chem. 6, 5. Bensemann, Rep. anal. Chem. 6, 251 u. 317. Weigert, Ztschr. f. angew. Chem. 89, 54. Haas, Ztschr. f. Nahr- u. Genm. 3, 161. Kulisch, Torschgber 1894, 1, 280, 311, 361.

unreinen Glycerins an reinem Glycerin festzustellen. Dies Verfahren, welches 1884 die Kommission vom Kaiserlichen Gesundheitsamt vereinbarte, trug den damals bekannten Methoden Rechnung, indem es sich damit begnügte, die auf die Weise ermittelten relativen Zahlen festzulegen. Die Methode gründet sich darauf, das Glycerin in möglichst reinem Zustande aus dem Wein abzuscheiden und in Substanz zu wägen. Da nun ein grösserer Zuckergehalt des Weines das Ergebnis der Bestimmung bedeutend zu beeinflussen vermag, so werden sie, je nach der Menge des vorhandenen Zuckers verschieden mit Kalkmilch behandelt und dann mit Alkohol und Äther ausgezogen. Dieser Auszug wird in einem Wägegläschen von bestimmter Form vom Alkohol und vom Äther befreit und nach dem Trocknen gewogen. Es ist leicht einzusehen, dass die Stoffe, welche bei dieser Operation von der Alkohol-Äthermischung aufgenommen werden, als Glycerin mit zur Wägung kommen und auch als solches berechnet werden. Die Arbeiten von Barth[1]) und Kulisch[2]) sind es, welche bei der Ausarbeitung der offiziellen Methode noch Berücksichtigung gefunden haben. Die weiteren Forschungen haben in der Praxis leider nicht die wünschenswerte Beachtung gefunden, hauptsächlich wohl aus praktischen Gründen glaubte man mit der vorhandenen Glycerinbestimmung auskommen zu können.

Gute Resultate wurden bei der Bestimmung des Glycerins durch das Oxydationsverfahren erzielt.

Planchon[3]) schlägt vor mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu oxydieren und das dabei entstehende Kohlenoxyd zu messen.

E. Suhr[4]) prüfte dies Verfahren nach der Diez'schen Methode,[5]) welches auf der Bildung von Benzoësäureester

[1]) Pharmac. Ctrh. 25, 483 u. 27, 244. Ztschr. f. anal. Chem. 24, 277. 28, 643.
[2]) Forschgber 1, 280. Ztschr. f. anal. Chem. 35, 386.
[3]) C. r. 107, 246. Chem. Ctrbl. 88, 1137.
[4]) Arch. f. Hyg Bd. 14, 305.
[5]) Ztschr. f. physiol. Chem. 87, XI, 472.

des Glycerins beruht, nach und fand, dass diese beiden Methoden gut übereinstimmende Resultate lieferten und, dass das nach der „Reichsmethode" gewonnene Glycerin nur 5 % wirkliches Glycerin enthält.

Baumert[1]) destillirte das Glycerin mit überhitztem Wasserdampf, oxydierte mit Kaliumpermanganat und bestimmte dann die Oxalsäure. Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, dass nach dem Planchon'schen Verfahren mit einem Überschuss von Kaliumpermanganat gearbeitet wird, sodass die Oxydation bis zur Kohlensäure geht, welche dann gemessen wird. Dieser Autor kommt zu dem Schluss, dass das Planchon'sche Verfahren keine so guten Resultate liefert wie sein eigenes. Anderer Ansicht ist Schulze,[2]) welcher das Permanganatverfahren als unbrauchbar hinstellt, dagegen die gasvolumetrische Bestimmung des Kohlendioxydes, das durch die Oxydation mit Kaliumdichranat entsteht, als eine sehr gebrauchsfähige bezeichnet.

Salvatori[3]) erhielt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung keine konstanten Resultate deshalb, weil das Ende der Reaktion sehr schwer zu erkennen war.

Jolles[4]) änderte das Benedikt-Zsigmondy'sche[5]) Verfahren dahin ab, dass er in alkalischer Lösung mit Kaliummanganat statt mit Kaliumpermanganat oxydierte und die entstandene Oxalsäure dann titrirte. Filsinger[6]) bezeichnet diese Methode als total unbrauchbar und weist sie deshalb zurück. Perdix[7]) ist der Ansicht, dass das Glycerin bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat in Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser zerfällt. Wenn man aus den Äusserungen der verschiedenen Analytiker einen Schluss zieht, so kann man sagen, dass das Benedikt-

[1]) C. r. 230, 324. Chem. Ctrbl. 92, II, 634.
[2]) Ztschr. f. landw. Vers.-Stat. 8, 155. Chem. Ctrbl. 05, I, 1278.
[3]) Staz. 21, 130. Chem. Ctrbl. 92, I, 185.
[4]) C. Ch. 1, 226. Chem. Ctrbl. 88, 56.
[5]) Chem. Ztg. 9, 55.
[6]) Ztschr. f. ang. Chem. 88, 123. Chem. Ctrbl. 88, 502.
[7]) C. r. 123, 945. Chem. Ctrbl. 97, I, 25.

Zsigmondy'sche Verfahren brauchbare Werte liefert, jedoch etwas umständlich in der Handhabung ist und deswegen Verbesserungen sehr am Platze wären.

Über den Verlauf des Oxydationsvorganges war man sehr geteilter Ansicht und man untersuchte die Einwirkung von Kaliumdichromat auf Glycerin.

Legler[1]) empfiehlt dies Verfahren und bringt es in der Weise zur Ausführung, dass er die Verbrennung in einem Kohlensäurebestimmungsapparat vornimmt und durch den Gewichtsverlust vor und nach der Reaktion die Menge des Glycerins bestimmt.

Hehner[2]) oxydierte auch mit einer Kaliumdichromatlösung, und zwar mit einer bestimmten Menge, titrirte den Überschuss nach zweistündigem Erhitzen. Diese Methode hat den Vorteil, sehr kleine Mengen von Glycerin, wie sie besonders im Wein vorkommen, zu bestimmen, andererseits auch wieder einen Nachteil, dass man eine bestimmte Konzentration einhalten muss und dass bei Anwendung der vorgeschriebenen konzentrierten Kaliumdichromatlösung das Abmessen stets bei derselben Temperatur erfolgen muss.

Richardson und Jaffé[3]) wenden die Helmer'sche Dichromatlösung an und teilen mit, dass die Ergebnisse mit denen der Acetinmethode gut übereinstimmen, dass aber letzteres Verfahren unbequem sei. Ferner, dass die Kohlendioxyd-Bestimmung umständlich und ungenau sei gleich wie die später erwähnte mittels Bleioxyd.

F. Filsinger[4]), Lewkowitsch[5]), Gantter[6]) und viele andere Autoren[7]) beschäftigten sich mit dem Chromatverfahren und haben dessen Verwendbarkeit zur Wertbestimmung geprüft.

[1]) Repert. d. analyt. Chem. 86, 630.

[2]) The Analyst. 12, 44. Ztschr. f. analyt. Chem. 28, 359.

[3]) J. Soc. Chem. Ind. 17, 330. Chem. Ctrbl. 98, II, 135.

[4]) Z. Ang. 89, 3. Chem. Ctrbl. 89, I, 233.

[5]) Ber. 30, 3061. Chem. Ctrbl. 89, I, 395.

[6]) Ztschr. f. anal. Chem. 95, 421.

[7]) Bordas u. Raczkowski, Chem. Ctrbl. 97, I, 268, 567. Nicboux, Chem. Ctrbl 03, I, 854. Burghardt, Chem. Ctrbl. 87, 233. Tanzel, C. 04, II, 1258. C. r. 123. 1071 124, 240. 136, 559. Henkel u. Roth, Chem. Ctrbl. 06, I, 287.

Die Esterifizierbarkeit des Glycerins, bedingt durch seine Alkoholnatur, wurde schon mehrfach zu quantitativen Bestimmungen zu verwerten gesucht. Glycerin wird durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in den Essigsäureester verwandelt. Aus der zur Verseifung angewendeten Menge Ätznatron kann man das Glycerin berechnen. Dieses sogenannte Triacetin-Verfahren, welches von Benedikt und Cantor[1]) angewendet wurde, ist schon vielfachen Prüfungen unterzogen worden. Filsinger[2]) findet, dass das zu untersuchende Glycerin möglichst frei von Wasser sein muss. Das schon oben erwähnte Benzoylchlorid-Verfahren von Diez fällt auch unter diese Rubrik.

E. Suhr[3]) bekommt auch gute Resultate mit der Benzoylchlorid-Methode, ferner konstatiert er, dass das nach der Reichsmethode aus Weinen gewonnene Glycerin sehr unrein war.

Eine andere Esterifizierung des Glycerins wurde von Champion und Petlet[4]) verwendet, indem sie es als Nitroglycerin zur Wägung brachten.

Dickmann[5]) änderte das Verfahren dadurch ab, dass er an Stelle der wasserentziehenden Schwefelsäure Phosphorpentoxyd benützte. Das Nitroglycerin-Verfahren scheint keine grosse Zahl von Anhängern gefunden zu haben, denn es sind keine weiteren Arbeiten darüber veröffentlicht worden.

Eine dritte Gruppe der Glycerinbestimmungen beruht auf der Bildung von Metallglycerat, die dann, wie Morawsky[6]) mitteilt, vor sich geht, wenn man Glycerin mit Bleioxyd auf 130° erhitzt. Aus der Gewichtsdifferenz des angewandten Bleioxydes und dem erhaltenen Körper ergibt sich die Menge des in der Bleiverbindung ent-

---

[1]) Z. Ang. 89, 34. Chem. Ctrbl. 89, 233.
[2]) Z. Ang. 89, 3. Chem. Ctrbl. 89, 233.
[3]) A. H. 14, 305. Lab. d. kgl. Unters.-Anst. Erlangen. Chem. Ctrbl. 92, II, 307.
[4]) Ztschr. f. anal. Chem. 75, 393.
[5]) Dissert. Erlangen 87
[6]) Journ. f. pr. Chem. 22, 416.

haltenen Glycerinrestes. Letzterer mit 1,3429 multipliziert, zeigt die Menge des vorhandenen Glycerins an.

Hehner[1]) machte eine Änderung dadurch, dass er ein zweites Mal auf 160° erhitzte, wobei das Glycerin sich verflüchtigt, während die als Verunreinigung vorhandenen Salze zurückbleiben, so dass eine zweite Wägung deren Menge feststellt. Trotz dieser Verbesserung glaubt er indessen das Verfahren nicht empfehlen zu können.

Puls[2]) zieht das Lösungsvermögen des Glycerins für Kupferhydroxyd bei Gegenwart von viel Ätzalkali zu einer quantitativen Bestimmung heran.

Bullnheimer[3]) bestimmt das Glycerin durch $1^1/_2$ Stunde langes Erhitzen mit Palladiumchlorürlösung in alkalischer Lösung auf dem Wasserbade. Zur Trennung des Palladiumhydroxyduls wird das Gemisch mit Salzsäure aufgenommen und vom Palladium abfiltrirt. Letzteres getrocknet, geglüht und gewogen.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Glycerins im Wein gründete Trillat[4]) darauf, dass reiner Essigester bei gewöhnlicher Temperatur nur das Glycerin, nicht aber die übrigen im Wein vorkommenden Stoffe löst. Bei 60° wird dann das Glycerin bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Shikoff und Schestakoff[5]) ziehen mit Aceton das Glycerin aus und bestimmen es gewichtsanalytisch. Zeisel und Fanto[6]) wenden das sogenannte Jodidverfahren an, das auf der Überführung des Glycerins in Isopropyljodid und Bestimmen des Jods als Jodsilber beruht. Besonders für zuckerhaltige Flüssigkeiten ist es unbedingt besser geeignet, als das übliche anfangs erwähnte Kalkverfahren.

Von demselben Bestreben geleitet, ein möglichst reines Glycerin zu erhalten, hat Graf von Toerring[7]) das

[1]) Journ. of the soc. of chem. ind. 8, 1.
[2]) Journ. f. pr. Chem. 15, 83.
[3]) Forsch. Ber. nb Lebensm. 4, 12 u. 31. Chem. Ctrbl. 97, I, 522 u. 773.
[4]) Trillat, Chem. Ctrbl. 63. I, 204. Derselben Ansicht sind auch Billon, Chem. Ctrbl. 06, II, 634 u. Rocques Chem. Ctrbl 05, II, 930.
[5]) Ztschr. f. anal. Chem. 44, 106. Chem. Ctrbl. 05, I, 1051.
[6]) Z. anal. Chem. 42, 549 Chem. Ctrbl. 03, II, 1148. 01, II, 1131.
[7]) Landw. Versuchst. 36, 29. Chem. Ctrbl. 89, I, 332 u. 89, II, 384.

unreine Glycerin der Destillation in Vacuum unterworfen. Salvatori[1]) schreibt darüber, dass die Hauptschwierigkeit bei dieser Bestimmung die Trennung des Glycerins von den anderen organischen Stoffen durch die Destillation in luftverdünntem Raum von v. Toerring gelöst worden sei.

Bestimmungen der Essigsäure.

Den Hauptbestandteil der flüchtigen Säuren des Weines bildet neben anderen Fettsäuren die Essigsäure. Man bestimmt sie im Wein dadurch, dass man in dem Apparat nach amtlicher Vorschrift[2]) mittels Wasserdampf den Alkohol und die Essigsäure übertreibt. Das Destillat wird dann unter Zusatz von Phenolphtaleïn als Indikator mit Lauge titrirt. Diese Bestimmung ist nicht ganz genau, da immer, wenngleich in geringer Menge, auch höhere Fettsäuren zugegen sind. Deshalb müsste man eigentlich die im Wasser schwer löslichen Fettsäuren durch Ausschütteln mit Äther extrahieren. Ist in dem Wein auch noch Ameisensäure, so zerstört man durch Kochen mit einem bestimmten Chromsäuregemisch die Ameisensäure und destilliert dann im Dampfstrom ab.

Haberland[3]) führt dadurch eine Trennung der Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure und Essigsäure herbei, dass man zuerst diese Säuren mit Wasserdampf unter Zusatz von Phosphorsäure überdestelliert, das Destillat mit Bleioxyd eindampft, den Rückstand in kaltem Wasser löst, dann aufkocht und das basisch propionsaure Blei abfiltrirt. Im Filtrat wird das Blei durch Schwefelsäure entfernt, die Lösung mit Zinkoxyd zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung des essigsauren und buttersauren Zinkes wir dzur Trockne verdampft, nach Zusatz von Phos-

[1]) Staz. 21, 130. Chem. Ctrbl. 92, I, 185.

[2]) Landmann. Ztschr. f. anal. Chem. 22, 516. Chem. Ctrbl. 84, 186; Vergl. Beschluss des Bundesrates vom 29. Juni 1901 zur Ausführung des Gesetzes betr. den Verkehr mit Wein etc., vom 24. Mai 1901

[3]) Ztschr. f. anal. Chem. 38, 217. Chem. Ctrbl. 99, II, 155.
Schütz, Ztschr. f. anal. Chem. 39, 17. Chem. Ctrbl. 00, I, 519.

phorsäure destillirt und das Destillat mit frischgefälltem Silberkarbonat gesättigt, eingedampft und das sich zuerst ausscheidende buttersaure Silber abfiltrirt. Von diesen vier Säuren kommt nur die Essigsäure als Hauptteil der flüchtigen Säuren in Betracht, da, wie Analysen zeigen, von den übrigen drei Säuren nur minimale Spuren im Weine vorkommen, also praktisch bei der Analyse nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

Fresenius[1]) destillirte die Essigsäure mit Wasserdampf und ermittelte titrimetrisch den Säuregehalt des Destillates.

Ulbrich bestimmt die Essigsäure in essigsaurem Salz dadurch, dass er mit Normal-Schwefelsäure versetzt, dann destillirt und mit Normallauge das saure Salz zurücktitrirt.

Bestimmungen der Milchsäure.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist die Bestimmung der Milchsäure für die Erforschung des Säurerückganges der Weine. Erst in den letzten Jahren wurde man darauf aufmerksam, dass der Säurerückgang des Weines nicht lediglich auf die Weinsteinausscheidung zurückzuführen sei, da man ein gleiches Verhalten auch bei den Äpfelweinen fand, die keine Weinsäure enthalten. In sehr erheblichem Masse ist an diesem Vorgang die Äpfelsäure beteiligt, welche durch die Tätigkeit der Hefe und der sonstigen Bakterienarten in Milchsäure übergeführt wird. Möslinger[2]) verfolgte die Bildung der Milchsäure im Wein und fand, dass in fast allen gesunden Weinen diese Säure als ein normaler Bestandteil des Weines anzusehen ist. Eine andere Entstehung der Milchsäure kommt durch die Einwirkung von Hefe bezw. vom Enzym der Hefe auf Zucker zustande. Der Milchsäurestich ist eine Krankheit des Weines, die durch Einwirkung der Milchsäurebakterien auf Zucker verursacht wird.

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. 14, 166. Chem. Ctrbl. 75, 536.
[2]) Ztschr. f. Unters. Nahr.- u. Genm. 01, 4, 673.

Die auf diese verschiedenen Wege entstandene Milchsäure kann beim Lagern auch daraus wieder verschwinden, welches durch eine bestimmte Bakteriengattung geschieht wie Filz[1]), Massen[2]) und Wehner[3]) nachgewiesen haben.

Für die Kontrolle des Säurerückganges der Weine ist es von grosser Wichtigkeit, brauchbare Verfahren zur Bestimmung der Milchsäure zu besitzen.

Die Milchsäure ist zuerst von Balard[4]) in Weinen nachgewiesen worden, indem er das Zinksalz derselben darstellte und dieses durch die Form der Krystalle unter dem Mikroskop als solches identifizierte. Der Verfasser führte dann den Beweis, dass die Milchsäure nicht nur in umgeschlagenen, sondern auch in zweifellos guten Weinen zugegen ist.

Vournasos[5]) benützte zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Milchsäure die Überführung in Jodoform. Eine quantitative Überführung der Milchsäure in Jodoform ist aber, wie es scheint, nach dem Verfahren nicht möglich.

Ulzer und Seidel[6]) schlagen vor, die Milchsäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung zu Oxalsäure zu oxydieren. Die Prüfung dieser Methode[7]) haben unbefriedigende Resultate geliefert, dagegen erhielt man auf folgendem Wege bessere: E. Mach und K. Portele[8]) trennen die Milchsäure von den anderen Säuren des Weines erstens einmal durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Bleisalze und zweitens durch wiederholte Destillation.

Kunz[9]) bezeichnet das Verfahren als ein sehr umständliches, welches keine Rücksicht auf das vorhandene Lactid nimmt und auch keine quantitative Trennung von

---

[1]) Ber. Chem. Ges. 78, 11, 42.

[2]) Arb. aus d. Kaiserl. Ges. Amt 96, 12, 390.

[3]) Ber. deutsch. bot. Ges. 03, 21, 67.

[4]) Compt. rend. 53, 1226.

[5]) Chem. Ctrbl. 02, I, 832. Ztschr. f. anal. Chem. 15, 172.

[6]) Chem. Ctrbl. 97, I, 1091. Monatsheft d. Chem. 97, 18, 138.

[7]) Dissert. Hübner, Bonn, 03, 14.

[8]) L. V. St. 37, 305—23. Chem. Ctrbl. 90, II, 327. Vergl. auch R. Palm, Ztschr. f. anal. Chem. 22, 223—24.

[9]) Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genussm. 1901, 4, 673.

den übrigen organischen Säuren ermöglicht. Er[1]) arbeitete ein Verfahren aus, das im wesentlichen auf die Extrahierbarkeit der Milchsäure mittels Alkohol und auf die Löslichkeit ihres Baryumsalzes in Alkohol von bestimmter Stärke[2]) beruht.

Möslinger[3]) veröffentlichte fast gleichzeitig mit Kunz eine Bestimmung der Milchsäure, in welcher er auch das Baryumsalz mit Alkohol auszieht, den alkoholischen Auszug in einer Platinschale eindampft und den Rückstand dann vorsichtig verkohlt. Die Asche titrirt er mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure. Nach Partheil und Hübner[4]) soll sich eine Trennung der Milchsäure von Essigsäure durch Wasserdampf ermöglichen lassen. Die Milchsäure selbst bestimmen sie gasanalytisch, indem sie dieselbe mittels konzentrirter Schwefelsäure zersetzten und die Menge des entstandenen Kohlenoxydes feststellen.

Bestimmungen der Weinsäure.

Die Weinsäure, welche in den Weinen in grösserer oder geringerer Menge vorkommt, ist teilweise an Kalium als saures, weinsaures Kalium gebunden. Früher glaubte man, dass dies ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal gegenüber den Obstweinen oder manchen Kunstweinen sei. Es stellte sich jedoch heraus, dass auch echte Traubenweine analysiert wurden, die völlig frei von Weinsäure waren.[5]) Je nach dem Alkoholgehalt und der Temperatur scheidet sich Weinstein beim Lagern aus. 1884 kam die amtliche Kommission auf Grund der damals vorliegenden Analysen von Nessler und Barth[6]) zu der Ansicht, dass die Menge der freien Weinsäure in den Naturweinen nicht mehr als ein Sechstel der gesamten „nichtflüchtigen Säuren“ beträgt. Die Gesamtsäurewerte schwanken bei

[1]) Z. Österr. Apoth.-V. 39, 186. Chem. Ctrbl. 01, I, 791. 01, II, 601.
[2]) Chem. Ctrbl. 00, II, 692.
[3]) Ztschr. f. Unters. Nahr.- u. Genussm. 01, 4, 1120.
[4]) Arch. d. Pharm. 03, 412.
[5]) Petrowitsch, Ztschr. f. anal. Chem. 25, 198.
[6]) Forschungsber. Lebensm. Hyg. 94, I, 205.

den in der Weinstatistik mitgeteilten Analysen zwischen 0,04 und 0,562 %. Die amtliche Anweisung zur Bestimmung der Gesamtweinsäure, der freien Weinsäure und des Weinsteins stützt sich auf die Arbeiten von Barth.[1]) Halenke und Möslinger[2]) gaben später Verbesserungen zu dieser Arbeitsweise an.

Das Prinzip dieser Methode ist die Abscheidung des Weinsteins durch Zusatz einer konzentrierten Lösung von Kaliumacetat in Essigsäure. Die Abscheidung des Weinsteins muss durch Reiben mit einem Glasstabe eingeleitet werden. Nach 15stündigem Stehen wird der Niederschlag auf einem Goochtiegel gesammelt und mit einem bestimmten Quantum alkoholisch-wässriger Chlorkaliumlösung gewaschen. Dieser Niederschlag wird in heissem alkalifreiem, destillirtem Wasser gelöst und mit einer auf Weinsäure eingestellten Lauge mit Lackmuspapier titrirt.

Berthelot-Fleurien[3]) bestimmten die Weinsäure in dem eingedampften Wein mit Eisessig und Kaliumacetat und liessen nach Zusatz von gleichen Volumina Äther und Alkohol 12 Stunden stehen. Der abfiltrirte Weinstein wird unter Anwendung von Lackmus mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge titrirt. Diese Methode vervollständigte Picard[4]) betreffs des Zusatzes von Eisessig und Kaliumacetat.

Ackermann[5]) war der Ansicht, dass erst der Zucker in zuckerhaltigen Weinen vergoren werden müsse, was von Gans[6]) bestätigt wurde. Ad. Claus[7]) extrahierte den zum Syrup eingedunsteten Wein mit Alkohol unter Umrühren und bestimmte in diesem ätherischen Auszug die Weinsäure.

---

[1]) Forschungsber. Lebensm. Hyg. 94, I, 205.
[2]) Ztschr. f. anal. Chem. 95, 34, 279. Chem. Ctrbl. 99, I, 385 99, I, 387.
[3]) Ztschr. f. anal Chem. III, 2116.
[4]) „ „ „ „ XXI, 424.
[5]) „ „ „ „ XXXI, 405.
[6]) „ „ angew. „ 89, 669.
[7]) Frcs. Ztschr. 17, 314 Ber. 16, 1019.

Kayser[1]) prüfte die Methode von Berthelot-Fleurien nach und bekam eine zu geringe Genauigkeit.

Huber[2]) dampfte 100 ccm Wein auf 5 ccm ein und zog mit je 2—3 ccm Alkohol (40 %) dekantierend aus bis zu 20 ccm. Er löste den Tiegelinhalt in heissem Wasser und titrirte unter Zusatz von Phenolphtaleïn. Sobald jedoch Kaliumsulfat und freie Weinsäure zugegen sind, ist die Methode fehlerhaft, da sich durch Umsetzung Weinstein bilden kann, der im Wein selbst nicht enthalten ist.

Ley[3]) benutzte die Unlöslichkeit von Zinktartrat in einem Gemisch von gleichen Teilen Essigsäure und Alkohol 96 % zur Weinsäurebestimmung. Die Resultate fielen etwas höher aus als nach der gewöhnlichen Methode. Kaliumbitartrat macht aus Natriumbikarbonat eine entsprechende Menge Kohlensäure frei, die dann gemessen werden kann. De Sporta[4]) führte darüber genaue Untersuchungen aus.

Schmitt und Hiepe[5]) bestimmen die Weinsäure durch Fällen mit Calciumacetat, Glühen und Titriren das erhaltene Calciumoxyd. Da eine gewisse Löslichkeit des Calciumsalzes vorhanden ist, so muss man 0,0286 gr. auf 1 gr. Weinsäure hinzuzählen. Ley[6]) revidierte diese Methode und fand die Resultate nicht zu niedrig, sondern zu hoch und nicht konstant. Aus diesem Grunde verfolgte er sie nicht weiter.

Claus und Wiegand[7]) oxydierten die Weinsäure mit Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung und erhielten Oxalsäure, die bestimmt wurde, nebenbei auch eine andere Säure, die nicht näher identifiziert wurde.

Die bisher angeführten Methoden hatten den Zweck, die Weinsäure in Wein zu bestimmen. Die in der Praxis

[1]) Ztschr f. anal. Chem. 23, 28. Chem. Ctrbl. 84, 189.
[2]) Ann. Chim. anal. appl. 11. 1. Chem. Ctrbl. 06, I, 605.
[3]) Pharm. Ztg. 49, 149. Chem. Ctrbl. 04, I, 837.
[4]) J. Pharm. Chim. 18, 61. Chem Ctrbl. 03, II, 461.
[5]) Ztschr. f. anal. Chem. XXI, 534.
[6]) Inaug. Dissert. München 04.
[7]) Ber. chem. Ges. 8, 950. Chem. Ctrbl. 75. 581.

üblichen Methoden zur Bestimmung der Weinsäure in weinsäurehaltigen Produkten mögen hier kurz erwähnt werden. Ein Verfahren, das in der Handelsanalyse viel angewendet wird, ist das Goldenberg-Geromond'sche.[1]) Das Rohmaterial wird mit verdünnter Salzsäure digerirt und mit Wasser zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt. Das Filtrat wird dann mit einer 20 %igen Kaliumkarbonatlösung versetzt und in einer bedeckten Schale zum Sieden erhitzt. Dann wird das Reaktionsgemisch eingedampft, Eisessig und Alkohol unter gutem Umrühren hinzugefügt. Der feinkörnig krystallinisch ausgeschiedene Weinstein wird mit Alkohol ausgewaschen, in heissem Wasser gelöst und mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge unter Anwendung von Lackmuspapier titrirt. Schäfer[2]) hält es für besser mit Natronlauge zu titriren und nicht mit Lackmuspapier, sondern mit Azolithminpapier die Bestimmung auszuführen. Moszenski[3]) reinigt das nach obiger Methode mit Pektinstoffen verunreinigte Monokaliumkarbonat, indem er es mit Schwefelsäure und Alkohol auszieht. Die filtrirte Lösung wird mit alkoholischer Kaliumacetatlösung versetzt, die alle Schwefelsäure als Kaliumsulfat und alle Weinsäure als Weinstein niederschlägt. Der abfiltrirte mit Alkohol gewaschene Niederschlag wird dann gelöst und titrirt.

Carles[4]) behandelte die weinsäurehaltigen Substanzen mit Salzsäure und füllte dann mit Wasser bis zu einem gewissen Volumen auf. Das Filtrat wird dann in der Wärme mit einer 25 %igen Calciumacetatlösung versetzt. Nach einiger Zeit wird der Niederschlag abfiltrirt, bei 60 ° getrocknet und gewogen. Das so erhaltene Gewicht mit 0,576 multiplizirt, ergibt die vorhandene Weinsäure.

Ein analoges Verfahren ist von Miko[5]) ausgearbeitet worden, indem er die Weinsäure mit Baryt fällt. Die erste Fällung kann nach 24 Stunden als quantitativ betrachtet

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. XXXVII, 312.
[2]) Chem. Ztg. 98, 255 und 269.
[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 98, 17, 215.
[4]) Ztschr. f. ang. Chem. 98, 183.
[5]) Ztschr. f. anal. Chem. XXXI, 465.

werden. Aus dem Filtrat wird durch Kohlensäure das Baryum entfernt. Man fällt dann nochmals mit Barytwasser und lässt wieder 24 Stunden stehen,

Bestimmungen der Äpfelsäure.

Die Säureabnahme und die Milchsäuregärung haben erst in neuerer Zeit das Interesse für das Verhalten der Äpfelsäure wachgerufen[1]) zumal in vielen Lehrbüchern häufig die Behauptung wiederkehrt, dass die Äpfelsäure nur bei schlechten Jahrgängen sich im Wein vorfände. Im folgenden seien Methoden zur Bestimmung der Äpfelsäure angeführt, die sich meist an eine der bereits erwähnten Weinsäurebestimmungen anschliessen.

Kayser[2]) benützte die Löslichkeit des äpfelsauren Baryums. Eine Lösung, welche ausser Äpfelsäure noch Essigsäure enthielt, wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand enthielt dann, wenn noch essigsaure Salze zugegen gewesen waren, nur neutrale Chloride und freie Äpfelsäure, die dann durch Titration bestimmt wurde. Mit Recht wurde von Schmitt und Hiepe[3]) der Einwurf gemacht, dass beim Abdampfen mit Salzsäure eine teilweise Zersetzung unvermeidlich ist. Schmitt und Hiepe[4]) fällen, anknüpfend an die Weinsäurebestimmung, aus dem Filtrat des Weinsteins die in Lösung gebliebenen Calciumsalze der Äpfelsäure und der Bernsteinsäure mittels Alkohol und wägen dieselben nach dem Trocknen. Dann werden die Calciumsalze in Alkalisalze übergeführt und die Bernsteinsäure mittels Chlorbaryum gefällt und gewogen. Nach Umrechnung in Calciumsalz ergibt sich aus der Differenz die Äpfelsäure. Schneider[5]) bezeichnet auf Grund seiner Versuche das Verfahren von Schmitt und Hiepe zur Bestimmung der Äpfelsäure als ungenau. Er erhält die Menge der Äpfelsäure im Wein

[1]) Windisch, „Chem. Vorg. b. Werd. d. Weines".
[2]) Ztschr. f. anal. Chem. XXXII, 129.
[3]) Ztschr. f. anal. Chem. XXI, 539.
[4]) Ztschr. f. anal. Chem. XXI, 534.
[5]) Mitteilg. a. d. pharm. Institut u. Lab. f. angew. Chem. Erlangen 3, 57.

ebenfalls durch Differenzberechnung.[1]) Der Wein wird direkt eingedampft und eine Kohlensäurebestimmung vorgenommen. Nach Abzug der für Weinsäure gefundenen Werte erhält er die Äpfelsäuremenge. Auch diese Methode wurde von Niederhäuser[2]) und Gans[3]) angegriffen.

Musset[4]) befreite das Filtrat von Weinstein mit Kalkwasser von Citronensäure. Das in Lösung befindliche Calciummalat wird mit Salzsäure angesäuert und mit Alkohol versetzt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, geglüht und gewogen. Nach einem willkürlichen Abzug für Citronensäure und Bernsteinsäure wird der Rest auf Äpfelsäure berechnet.

Lindet[5]) benutzte die Unlöslichkeit des Cinchoninmalats zur quantitativen Bestimmung. Die Äpfelsäure wird in methylalkoholische Lösung mit Cinchonin versetzt und nach dem Trocknen gewogen.

Inette[6]) bestimmt die Äpfelsäure mit Eisenoxydsalz und Ammoniak, da auch diese Säure die Fällung der Schwermetalle durch Alkali verhindert.

Miko[7]) gibt eine Methode an, die sehr genaue Resultate liefern soll, welche aber den Übelstand hat, eine lange Zeitdauer zu beanspruchen. Eine bis auf ca. 15 ccm eingedampfte Äpfelsäurelösung wird mit Baryumacetat und überschüssigem Ätzbaryt zum Sieden erhitzt und 10 bis 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt und Kohlensäure bis zur neutralen Reaktion eingeleitet und wieder 12 Stunden beiseite gestellt, abfiltrirt und mit Barytwasser nachgewaschen. Das vom Baryt mittels Kohlensäure in der Hitze befreite Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, eingeengt und in der Kälte 5 ccm einer 20%igen Bleiacetatlösung und 120 ccm 80% Alkohol hinzugefügt und 48 Stunden stehen

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. XXXV, 377.
[2]) Pharm. Ctrh. 90, 31, 379 u. 437.
[3]) Ztschr. f. angew. Chem. 89, 669.
[4]) Pharm Ctrh. 24, 510.
[5]) C. r. 122, 1135. Chem. Ctrbl. 96, II, 132.
[6]) Ztschr. f. anal. Chem. VII, 489.
[7]) Ztschr. f. anal. Chem. XXXI, 465.

gelassen. Der Niederschlag wird in heisser Salpetersäure gelöst und das Blei mittels Schwefelsäure abgeschieden. Von der Menge des erhaltenen Bleisulfats schliesst man auf die Äpfelsäure.

Bestimmungen der Bernsteinsäure.

Die Hauptmenge der Bernsteinsäure entsteht bei der Gärung des Weines, wenngleich Brunner, Brandenburg[1]), Chnard[2]), Hilger und Gross[3]) in unreifen Weintrauben schon geringe Mengen dieser Säure nachwiesen. Schmidt[4]) und Schunck[5]) stellten bei der Gärung das Entstehen der Bernsteinsäure fest, jedoch erst Pasteur[6]) erkannte, dass es ein ständiges Produkt der alkoholischen Gärung sei. Pasteur[7]) arbeitete zuerst die folgende quantitative Bestimmung aus. Die zur Syrupdicke abgedunstete Flüssigkeit wird wiederholt mit Ätheralkohol ausgezogen, der Auszug unter Zusatz von etwas Wasser vom Äther und Alkohol befreit. Der Rückstand wird zur Trockne verdampft und zuerst mit Ätheralkohol, dann mit Alkohol ausgewaschen, bis ein weisser krystallinischer Rückstand bleibt. Das so erhaltene Salz der Bernsteinsäure wird jedoch noch immer mit den Kalksalzen anderer bei der Gärung sich bildender organischer Säuren verunreinigt sein, da die letzteren durch das Abdampfen nicht vollständig entfernt werden. Für die Bestimmung der Bernsteinsäure im Wein eignet sich die Methode nicht, weil auf diese Weise eine Trennung der Bernsteinsäure von Äpfelsäure und Weinsäure nicht möglich ist.

Macagno[8]) führt die Bernsteinsäure erst in das Bleisalz über, um es von Glycerin zu befreien. Die Bleisalze werden dann mit einer zehnprozentigen wässrigen Am-

[1]) Ber. 76, 9, 982.
[2]) Ber. 86, 19, 595.
[3]) Landw. Versuchst. 86, 33, 176.
[4]) Anal. Chem. pharm. 47, 61, 163; 63, 126, 126.
[5]) Phil. Mag. 59, 18, 340.
[6]) Compt. rend. 58, 46, 179; 58, 47, 224; 59, 48, 1149.
[7]) Annal. chim. phys. 60, 58, 330.
[8]) Ber. 8, 257.

monnitratlösung ausgekocht und zur Entfernung des Bleies mit Schwefelwasserstoff versetzt. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wird durch Erhitzen vertrieben, mit Ammoniak neutralisirt und zur Fällung der Bernsteinsäure Eisenchlorid zugegeben. Eine absolut quantitative Trennung dürfte ausgeschlossen sein, da die im Wein anwesende Äpfelsäure und Weinsäure der Fällung mittels Eisenchlorid Schwierigkeiten bereiten würde.

Nach Kayser[1]) wird das Quantum Wein zur Hälfte eingedampft, die Weinsäure und Phosphorsäure durch Kalkwasser beseitigt. Nach Entfernung des Kalkes durch Kohlensäure wird aus der neutralen Flüssigkeit die Bernsteinsäure durch Eisenchlorid gefällt, der Niederschlag mit siebzigprozentigem Weingeist gewaschen und nach dem Trocknen geglüht und gewogen. Zwei Moleküle Eisenoxyd entsprechen drei Molekülen Bernsteinsäure. Auch bei dieser Bestimmung ist die Anwesenheit der Äpfelsäure hinderlich. Kayser stellte die Formel auf:

$$3\ Ca\ C_4\ H_4\ O_4 + 2\ Fe_2\ Cl_3 + H_2\ O = 2\ (Fe_2\ C_4\ H_4\ O_6) + C_4\ H_6\ O_4 + 3\ Ca\ Cl_2.$$

Fresenius[2]) weist nach, dass diese Formel nicht richtig ist und wie folgt heissen muss:

$$3\ Ca\ C_4\ H_4\ O_4 + Fe_2\ Cl_6 + 2\ H_2\ O = Fe_2\ (OH)_2\ (C_4\ H_4\ O_4)_2 + C_4\ H_6\ O_4 + 3\ Ca\ Cl_2$$

Deshalb entspricht ein Molekül Eisenoxyd drei Molekülen Bernsteinsäure.

Schmitt und Hiepe[3]) trennen die Säuren des Weines von den übrigen Stoffen mit Bleiacetat. Die Fällung wird mit Alkali neutralisirt und nach Zusatz von essigsaurem Kalk 4—6 Stunden beiseite gestellt. Das Filtrat wird hierauf mit Alkohol versetzt, die entstandene Ausscheidung gesammelt und in etwas Salzsäure und Wasser gelöst. Der Kalk wird mit Kaliumkarbonat ausgefällt und das

[1]) Repert. d. anal. Chem. 81, 14, 209.
[2]) Ztschr. f. anal. Chem. 21, 84, 424.
[3]) Ztschr. f. anal. Chem. 82, 21, 535.

Filtrat siedend heiss mit Baryumchlorid versetzt. Der entstehende Niederschlag wird mittels Salzsäure in Lösung gebracht, wobei das bernsteinsaure Baryum sich zersetzt und sich dann als Bernsteinsäure und Baryumchlorid in der Lösung befindet. Das Baryum wird nun durch Schwefelsäure gefällt. Aus der erhaltenen Menge Baryumsulfat schliesst man auf die Bernsteinsäure. Die Löslichkeit der Bernsteinsäure stellte Bourgoni[1]) fest, wie folgt:

1,265 g Bernsteinsäure lösen sich in 100 Teilen Äther
7,51 g „ „ „ „ 100 „ Alkohol
12,59 g „ „ „ „ 100 „ „ (90%)

Rau[2]) dampfte ein bestimmtes Quantum Wein ein, zieht mit Alkohol aus und unterwirft diesen Auszug der Destillation. Der Kolbenrückstand wird mit Baryumcitratlösung versetzt und mit der 3 bis 4fachen Menge neunzigprozentigem Alkohol gut verrührt. Der Niederschlag, welcher Weinsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure enthält, wird einige Zeit mit Natriumkarbonatlösung erwärmt. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt, mit Salzsäure angesäuert und nach dem Eindampfen mit Ammoniak und Magnesiamischung versetzt. Die Flüssigkeit trennt man von dem Niederschlag, der die Weinsäure enthält, neutralisirt sie und fügt Silbernitratlösung (5 %) hinzu. Der Niederschlag von bernsteinsaurem Silber wird getrocknet und gewogen.

[1]) Bul. soc. chim. Paris 29, 242,
[2]) Arch. Hyg. 92, 14, 225,

III. Experimenteller Teil.

Einwirkung von Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat auf die im Wein vorkommenden Hauptbestandteile.

Wie schon in dem ersten Teil meiner Arbeit erwähnt, haben Nicloux, Martin, Benedict und Norris[1]) die Einwirkung von Chromsäure auf Alkohol studiert. Andere Autoren[2]): Rose, Grünhut, Benedict und Neudörfer versuchten mit einer Kaliumpermanganatlösung eine quantitative Bestimmung des Alkohols zu erreichen. Moritz und Wolffstein,[3]) Seidel und Ulzer,[4]) Lumière und Seyewitz[5]) befassten sich damit, die organischen Säuren zu oxydieren. Bei der Durchsicht dieser Arbeiten fielen die verschiedenartigen Resultate auf, gleichgiltig ob mit Dichromat-, Chromsäure- oder Permanganatlösung gearbeitet wurde.

Obwohl nun diese Resultate nicht zu einer Weiterverfolgung dieser Ideen einluden, so war doch andererseits die Überlegung massgebend und bestimmend, den von oben genannten Forschern betretenen Weg weiter zu schreiten, dass eine Bestimmung organischer Substanzen auf oxydimetrischem Wege, soweit wir sie schon in der Praxis haben (Oxalsäure etc.) immerhin noch zu den einfachsten und elegantesten Bestimmungsmethoden zu zählen ist. Es wurde daher die Einwirkung von Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat auf Alkohol, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure näher untersucht und die Möglichkeit erwogen in wie

[1]) C. 98, II, 134.
[2]) Americ. Chem. Tourn. 3, 201. Chem. Ctrbl. 81, 711.
[3]) Ber. 32, 2531.
[4]) Monatsh. f. Chem. 18, 138, Wien.
[5]) B. Par. 7, 538. B. Par. 7, 511. Ch. Ctrbl. 92, II, 454.

weit eine quantitative Bestimmung dieser Stoffe zu erwirken wäre.

Einwirkung von Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat auf Alkohol.

Ehe man den Alkohol untersuchen konnte, war es nötig, wasserfreien Alkohol herzustellen. Zu diesem Zwecke wurde der käufliche absolute Alkohol zuerst mit Calciumoxyd zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht und am andern Tage abdestillirt. Das Destillat wurde dann mit ungefähr derjenigen Menge Natriumdraht versetzt, die 1 % Wasser entsprechen würde, und nochmals mit der Vorsicht abdestillirt, dass die Luft durch ein Chlorkalciumrohr abgesperrt würde.[1]) Von der Überlegung ausgehend, dass das Kaliumdichromat in sauerer Lösung den Alkohol zuerst zu Aldelyd und unter gewissen Bedingungen dann erst zu Essigsäure oxydirt wird, dürfte die Reaktion bei den von mir gewählten Verhältnissen im folgenden Sinne verlaufen:

$$CH_3\ CH_2\ OH + O_2 = CH_3\ COOH + H_2\ O.$$

Der Alkohol braucht also zur Oxydation 2 Moleküle Sauerstoff. Da es am zweckmässigsten ist mit Normallösungen zu arbeiten, so wurde eine der $\frac{n}{10}$ Kaliumdichromatlösung entsprechende Alkohollösung dargestellt. 1000 ccm $\frac{n}{1}$ Kaliumdichromatlösung geben bei der Oxydation 8 g Sauerstoff ab. Nach der Formel entsprechen 32 g Sauerstoff 46 g Alkohol. Also musste eine Normal-Alkohollösung $\frac{46}{4} = 11{,}5$ g Alkohol enthalten. 11,5 g auf obige Weise dargestellten Alkohols wurden mit ausgekochtem Wasser auf ein Liter verdünnt. Das Abwägen geschah auf der analytischen Wage ohne allzugrosse Rück-

[1]) Es wurde deswegen ein wasserfreier Alkohol gewählt und nicht eine wässrige Alkohollösung, deren Gehalt, wie ja im II. Teil angegeben ist, sich leicht bestimmen lässt, als Ausgangsmaterial für die hier angegebenen Versuche, um die bei jeder Bestimmung vorhandenen Fehlerquellen auszuschalten.

sicht auf die Hygroskopizität zu nehmen, denn wie Winkler[1]) nachwies, sind die Angaben über die wasseranziehende Eigenschaft des Alkohols stark übertrieben, nach seinen Versuchen zogen z. B. 200 ccm wasserfreien Alkohols, die $1\,^1/_4$ Stunde in einem unbedeckten Becherglase stehen gelassen wurden, nicht einmal 0,1% Wasser an. Die Normallösung von Alkohol wurde aus praktischen Gründen $\frac{n}{10}$ eingestellt, die sich während der Versuche herausgestellt hatten. Ein bestimmtes Quantum dieser Mischung wurde in eine Druckflasche mit $\frac{n}{10}$ Kaliumdichromatlösung und Schwefelsäure im Wasserbade eine Stunde lang erhitzt und nach dieser Frist mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat zurücktitrirt. Die Resultate sind aus unten stehender Tabelle ersichtlich.

Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ Alkohol-lösung	Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ Kal. dichr. lösung	Anzahl ccm 20%iger Schwefel-säure	Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ Natr. thio-sulfat	Gesamt-verbrauch $\frac{n}{10}$ Kalidichr. lösung	Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ Kal. dichr. für 1 ccm Al-kohol
5	10	10	4,85	5,15	1,03
10	15	15	5,2	9,8	0,98
15	20	20	4,9	15,1	1,00
20	30	30	9,9	20,1	1,00
25	35	35	10,0	25,0	1,00

Durch diese Versuche ist bewiesen, dass 2 O_4 mit 1 C_2 H_5 OH unter diesen Bedingungen in Reaktion treten und dass der chemische Vorgang nach obiger Formel quantitativ verläuft.

Einwirkung von Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat auf Essigsäure.

Bekanntlich greifen Oxydationsmittel Essigsäure in der Kälte nicht an, ausgenommen davon ist Kaliumpermanganat, geringe Mengen von Permanganatlösung werden durch Essigsäure entfärbt. Es war nun wesentlich zu wissen, in welchem Masse dieses Oxydationsmittel auf

[1]) Winkler, Ber. 38, 3612. Chem. Ctrbl. 05, II, 1718.

Essigsäure einwirkt. Denn wenn dies in nachweisbaren Mengen geschehen würde, so liessen sich andere Stoffe in Gegenwart von Essigsäure durch Permanganat nicht bestimmen. Es wurde deshalb eine Lösung von 8,3 g wasserfreies Natriumacetat in einem Liter ausgekochten Wassers hergestellt. 5 ccm obiger Lösung wurden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mit 100 ccm 33prozentiger Schwefelsäure und 20 ccm $\frac{n}{10}$ Permanganatlösung 6 Stunden lang stehen gelassen. Der Überschuss von Permanganat wurde mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung zurücktitrirt und dazu wurden 14,4 ccm beansprucht. Es waren folglich 5,6 ccm $\frac{n}{10}$ Permanganatlösung verbraucht, und also die Essigsäure angegriffen worden. Derselbe Versuch wurde wiederholt mit der Abänderung, dass man das Oxydationsgemisch 10 Minuten über freier Flamme kochte. Auch hier ergab sich, dass ein Teil der Essigsäure zerstört worden war, obgleich nur sehr wenig, denn 1 ccm obiger Lösung verbrauchte 0,8 ccm $\frac{n}{10}$ Permanganatlösung. Die folgende Versuchsreihe sollte feststellen, wie Permanganat in verschieden langen Zeiträumen auf die Essigsäure einwirkt.

Zeit in Minuten	Temperatur	Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ Na acct. lösung	Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ Permang. lösung	Anzahl ccm Schwefelsäure 1 : 3	Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ Na. thiosulfatlösung
30	0°	10	20	100	19,87
30	20°	10	20	100	20,00
90	20°	10	20	100	19,10
45	20°	10	20	100	20,00

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die Essigsäure, wenn sie längere Zeit mit Permanganatlösung in Berührung ist, angegriffen wird. Obgleich die Versuche an sich unwesentlich sind, so wäre, wie schon erwähnt, bei einer oxydimetrischen Bestimmung anderer Stoffe Rücksicht darauf zu nehmen. Eine Bestimmung der Essigsäure

auf diesem Wege zu suchen, dürfte an sich wenig zweckentsprechend sein, da die Essigsäure durch ihre Eigenschaft, flüchtig zu sein, sich trennen lässt und keine Schwierigkeit besteht, sie im Destillat zu bestimmen.

Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten der Essigsäure Kaliumdichromat gegenüber. Eine $\frac{n}{10}$ Kaliumdichromatlösung und eine $\frac{n}{10}$ Essigsäure wurden in Gegenwart von Schwefelsäure eine Stunde in einer Druckflasche im Wasserbade erwärmt. Durch mehrere Versuche konnte konstatiert werden, dass die Essigsäure hierbei nicht angegriffen wurde.

Einwirkung von Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat auf Milchsäure.

Bei der Milchsäure war vorläufig die Hauptschwierigkeit, da jede Milchsäure Laktid enthält, eine Normallösung herzustellen. Die erste Arbeit war, dass ich von einer Milchsäure, die ich zu meinen Untersuchungen nehmen wollte, den Milchsäuregehalt auf folgende Weise feststellte. Aus einer käuflichen, reinen Milchsäure von spez. Gewicht 1,206 und einem Gehalt von ca. 70 % $CH_3CHOH\,COOH$ würde eine ungefähr $\frac{n}{10}$-Lösung hergestellt. Zu diesem Zwecke wurden von genannter Milchsäure 12,6 abgewogen und auf einem Liter verdünnt. 10 ccm dieser Lösung entsprachen 10 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge. Als Indikator wurde ein Tropfen Phenolphtaleïn angewendet. Wenn jedoch 10 ccm dieser Milchsäurelösung 10 Minuten auf dem Wasserbade mit einem Überschuss von $\frac{n}{10}$ Kalilauge erwärmt und dann mit $\frac{n}{10}$ Salzsäure zurücktitrirt wurden, so verbrauchten diese angewendeten 10 ccm 12,7 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge. Nach 30 Minuten langem Erhitzen 12,45 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge, nach 40 Minuten wiederum 12,45, ein Zeichen dafür, dass nun sämtliches Laktid aufgespalten worden war. Es entsprachen also 10 ccm meiner verdünnten Milchsäure 12,45 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge. Um nun zu sehen, wie sich diese Milchsäurelösung gegen

Kaliumdichromatlösung verhielt, wurde in dickwandigen, mit Gummistopfen verschlossenen und zugebundenen Flaschen folgende Versuche angestellt. Je 5 ccm der Milchsäure erhitzte man in verschieden langen Zeiträumen, wie angegeben, auf dem Wasserbade mit je 30 ccm $\frac{n}{10}$ Kaliumdichromatlösung und 20 prozentige Schwefelsäure.

Nach einer Stunde wurden zum Zurücktitriren verbraucht an $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat 6,1 und 6,2 ccm, nach zwei Stunden 6,3 und 6,2 ccm, nach drei Stunden 6,4 und 6,4 ccm. Die Zeitdauer verursachte also keine grosse Differenzen in der Versuchsreihe unter sich. Eine andere so hergestellte Milchsäurelösung wurde auf dieselbe Weise behandelt und zwar je eine Stunde.

3 ccm	Milchsäurelsg.	brauchten	14,2 ccm	$\frac{n}{10}$	K_2	Cr_2	O_7	4,7 ccm	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ K_2 Cr_2 O_7 für 1 ccm Milchsäurelsg.:
4 „	„	„	20,0 „	„	„	„	„	5,0 „	
7 „	„	„	32,8 „	„	„	„	„	4,7 „	
8 „	„	„	39,1 „	„	„	„	„	4,8 „	

Nach diesem konnte man annehmen, dass der Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Kaliumdichromatlösung nach einer Stunde derselbe bleiben würde. Zur Sicherheit wurden noch folgende Versuche durchgeführt, die diese Annahme bestätigten:

Anzahl ccm Milchsäurelösung	Anzahl ccm K_2 Cr_2 O_7 $\frac{n}{10}$ Kal dichr. lösung	Anzahl ccm 20 prozentige Schwefelsäure	Gesamtverbrauch an $\frac{n}{10}$ K_2 Cr_2 O_7	Verbrauch an K_2 Cr_2 O_7 für 1 ccm Milchsäurelsg.
2	30	30	10,6	5,30
3	30	30	15,6	5,25
6	50	50	31,0	5,16
7	50	50	35,9	5,13
8	50	50	41,4	5,17

Nach dieser Feststellung stellte sich unbedingt das Bedürfnis heraus, als Ausgangsmaterial eine Milchsäure bezw. ein milchsaures Salz zu haben, das die immerhin unangenehme Eigenschaft der Laktidbildung nicht besitzt. Es war naheliegend, die Salze zu benutzen, da diese sehr rein dargestellt werden können. Ein sehr gut krystallisierbares Salz ist das milchsaure Zink. Nach einigen Vorversuchen stellte sich heraus, dass sich dieses Salz vorzüglich dazu eignet. Es wurde daher das käufliche Zinksalz mehrmals umkrystallisiert und im Exsikator über Chlorkalcium getrocknet. Um sicher zu sein, dass das Salz kein Krystallwasser verloren hatte und richtig zusammengesetzt ist, also rein war, wurde das Zink durch Veraschen und Glühen des Salzes bestimmt.

0,1822 g Substanz gaben 0,0498 g Zn O.

Berechnet: für $(C_3\ H_5\ O_3)_2\ Zn + 3\ H_2\ O$ gefunden:

Zu O 27,27 % 27,33 %

Von diesem Salz wurden 14,85 g $= \frac{1}{20}$ des Molekulargewichtes in einem Liter Wasser gelöst. Diese Lösung entsprach also genau einer $\frac{n}{10}$ Milchsäure, sie wurde dazu benützt, um die vorhergehende Versuchsreise zu wiederholen und um zu zeigen, dass die gemachten Beobachtungen richtig sind.

Anzahl ccm Zinklactatlösung	Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ $K_2\ Cr_2\ O_7$	Anzahl ccm 20%iger $H_2\ SO_4$	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ $K_2\ Cr_2\ O_7$	Anzahl der zum Zurücktitriren nötig ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	$\frac{n}{10}$ $K_2Cr_2O_7$ verbraucht für 1 ccm Zinklactat
1	30	30	4 0	26 0	4,00
2	30	30	8,0	22,0	4,00
4	30	30	16.0	14 0	4,00
5	30	30	20,2	9.8	4,04
6	40	40	24 2	15.8	4,03
7	40	40	27,9	12,1	3,98
8	40	40	31,9	8.1	3,98
9	50	50	36,1	13.9	4,01
10	50	50	40,2	9,8	4.02
11	50	50	44,2	5,8	4,01
12	60	60	48,3	11,7	4,03

Durch die vorstehende Tabelle ist dargelegt, dass ein Kubikzentimeter einer $\frac{n}{10}$ Milchsäure 4,0 ccm $\frac{n}{10}$ Kaliumdichromatlösung zur Oxydation verbraucht. Jedoch kann man nicht aus der Zusammenstellung ersehen, was aus der Milchsäure entstanden ist. Theoretisch wären nur folgende Möglichkeiten vorhanden, dass Essigsäure, Ameisensäure oder Kohlensäure entsteht. Ameisensäure ist ausgeschlossen, da diese sofort weiter oxydirt wird. Es wäre nun noch zu entscheiden, ob die Milchsäure vollständig zu Kohlensäure oder zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt wird. Da letztere flüchtig ist, so müsste sie sich, wenn sie entstanden wäre, im Destillat wiederfinden. Versuche zeigten, dass dies der Fall war. Aber auch ohne diesen quantitativen Nachweis der Essigsäure konnte man mit Sicherheit auf diesen Verlauf der Reaktion schliessen. 1 ccm $\frac{n}{10}$ Milchsäure enthält 0.0090 g reine Milchsäure. 1 ccm $\frac{n}{10}$ Kaliumdichromatlösung enthält 0,0049 g Kaliumdichromat. Daraus berechnet sich stöchiometrisch, dass 90 g Milchsäure 4×49 g Kaliumdichromat entsprechen. Da nun das Molikulargewicht des Kaliumdichromats 294 ist und diese $\frac{n}{10}$ Lösung $^1/_6$ desselben enthält, so ist

$$CH_3{-}CHOH{-}COOH = \frac{4}{6}\ K_2\ Cr_2\ O_7.$$

Es lässt sich also der Vorgang durch folgende Formel ausdrücken.

$$6\ CH_3{-}CHOH{-}COOH + 4\ K_2\ Cr_2\ O_7 + 16\ H_2\ SO_4 = 6\ CH_3\ COOH + 6\ CO_2 + 6\ H_2\ O + 4\ Cr_2\ (SO\ 4)_3 + 4\ K_2\ SO_4,$$

also 1 ccm $\frac{n}{10}$ Milchsäure entspricht 4 ccm $\frac{n}{10}$ $K_2\ Cr_2\ O_7$. Damit dürfte der Beweis erbracht sein, dass die Milchsäure sich mittels Kaliumdichromat quantitativ bestimmen lässt.

Die Oxydation der Milchsäure mit Kaliumpermanganat bot keinen praktischen Vorteil, sodass es sich nicht lohnt darauf einzugehen.

Erwähnt soll hier werden, dass das Verschliessen der Flaschen immer mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft ist, und dass zuweilen die Gummistopfen trotz der darüber gebundenen Schlingen sich seitlich herausdrückten. Es musste deshalb auf einen praktischeren Verschluss ge-

sonnen werden. Nach längerem Probieren verschiedener Systeme gelangte das einfachste zur Anwendung, Bierflaschen mit Patentverschluss. Diese Flaschen sind in Bezug auf den Gummiverschluss sehr zweckentsprechend, denn hier liegt zwischen dem Porzellanstöpsel und der Flaschenöffnung nur ein Gummiring. Mithin ist die Angriffsfläche des Gummis für Reagentien auf das Mindeste beschränkt. Die Flaschen ertragen auch gut das Erwärmen, wenn sie in kaltes Wasser gestellt und langsam erwärmt werden. Nach der vorgeschriebenen Zeit ist es am sichersten, wenn man sie in dem Wasserbade abkühlen lässt.

Einwirkung von Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat auf Weinsäure.

Nach Angaben der Literatur geht die Weinsäure durch gelinde Oxydationsmittel in Tartronsäure über, durch starke Oxydationsmittel zerfällt sie in Wasser, Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure. Zu meinen Versuchen nahm ich eine $\frac{n}{10}$ Weinsäurelösung $= \frac{1}{20}$ des Molekulargewichtes. 7,5 g in einem Liter ausgekochtem Wasser gelöst.

Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ Weinsäurelösung	Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ $K_2 Cr_2 O_7$	Anzahl ccm 20% Schwefelsäure	Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2 S_2 O_3$	Gesamtverbrauch an ccm $\frac{n}{10}$ $K_2 Cr_2 O_7$	Verbrauch an ccm $\frac{n}{10}$ für 1 ccm Weinsäurelösung
2	20	20	12,1	7,9	3,95
5	30	30	10,1	19,9	3,98
8	40	40	8,8	31.2	3 90

Nach der Theorie würde ein Molekül Weinsäure zwei Moleküle Sauerstoff brauchen, um in Tartronsäure überzugehen. Der Vorgang würde dann nach folgender Formel verlaufen:

$$3\ C_4 H_6 O_6 + 2\ K_2 Cr_2 O_7 + 8\ H_2 SO_4 = 4\ C_3 O_5 H_4 + 2\ Cr_2 (SO_4)_3 + 3\ CO_2 + 2\ K_2 SO_4 + 11\ H_2 O.$$

Aus obiger Tabelle ist aber ersichtlich, dass $^1/_2$ Molekül Weinsäure $^4/_2$ Moleküle Sauerstoff verbraucht. Also 1 Molekül Weinsäure 4 Molekülen Sauerstoff. Unter den gegebenen Bedingungen verläuft demnach der Prozess quantitativ nach folgender Formel:

$$3\ C_4\ H_6\ O_6 + 4\ K_2\ Cr_2\ O_7 + 16\ H_2\ SO_4 = 3\ HCOOH + 9\ CO_2 + 4\ K_2\ SO_4 + 4\ Cr_2\ (SO_4)_3 + 22\ H_2\ O.$$

Auf dieselbe Weinsäurelösung wurde Kaliumpermanganatlösung zur Einwirkung gebracht und zwar unter folgenden Bedingungen. 10 ccm $\frac{n}{10}$ Weinsäurelösung wurden bei Zimmertemperatur (20°) mit 100 ccm $\frac{n}{10}$ Kaliumpermanganatlösung und 100 ccm Schwefelsäure (1 : 3) zusammen $^3/_4$ Stunde lang stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Überschuss von Permanganat mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat zurücktitrirt; und zwar wurden 50,4, 50,5 und 50,6 ccm davon gebraucht. Es waren also 49,6, 49,5 und 49,4 ccm Permanganat zur Oxydation der 10 ccm Weinsäurelösung erforderlich. Es bedurfte 1 Molekül Weinsäure zur Oxydation 5 Moleküle Sauerstoff, was genau folgender Formel entsprach:

$$C_4\ H_6\ O_6 + 2\ K\ Mn\ O_4 + 3\ H_2\ SO_4 = 4\ CO_2 + 6\ H_2\ O + K_2\ SO_4 + 2\ Mn\ SO_4.$$

Mit anderen Worten ausgedrückt, es ist damit erwiesen, dass die Weinsäure zu Kohlensäure durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung oxydirt wird.

Das Endergebnis dieser Versuche ist, dass man Weinsäure sowohl mit Kaliumdichromat und mit Kaliumpermanganat bestimmen kann. Vorzuziehen wäre ohne Zweifel die Oxydation mit Permanganat, da diese bis zur Kohlensäure geht, also viel weniger Schwankungen unterworfen und auch mit grösserer Leichtigkeit auszuführen ist.

Einwirkung von Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat auf Äpfelsäure.

Bekanntlich entsteht bei vorsichtiger Oxydation der Äpfelsäure mit Kaliumdichromat Malonsäure. Die Über-

führung in die Malonsäure findet nicht statt, wenn man die Äpfelsäure mit dem Oxydationsmittel in der Wärme behandelt. Die Resultate, die dann erzielt werden, sind folgende. Es wurde 6,7 g Äpfelsäure entsprechend dem 20sten Teil des Molekulargewichtes in einem Liter Wasser aufgelöst und folgende Versuche unter Anwendung desselben Oxydationsgemisches und denselben Bedingungen wie bei der Weinsäure damit angestellt.

Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ Äpfelsäurelösung	Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ $K_2 Cr_2 O_7$	Anzahl ccm 20%iger $H_2 SO_4$	Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2 S_2 O_3$	Gesamtverbrauch an ccm $\frac{n}{10}$ $K_2 Cr_2 O_7$	Verbrauch an ccm $\frac{n}{10}$ $K_2 Cr_2 O_7$ für 1 ccm $\frac{n}{10}$ Äpfelsäure
2	10	10	3,9	6,1	3,05
3	15	15	6,25	8,75	2,91
4	15	15	3,3	11,7	2,92
6	25	25	6,8	18,2	3,03
8	50	50	25,4	24,6	3,07
10	50	50	20,5	29,5	2,95

Unter der Annahme, dass die Oxydation bis zur Kohlensäure geht, eine Annahme, die wohl am meisten Berechtigung hat, musste die Reaktion nach dieser Formel verlaufen:

$$COOH{-}CH_2{-}CHOH{-}COOH + 6\ O = 4\ CO_2 + 3\ H_2O$$

Ein Molekül Äpfelsäure brauchte also demnach sechs Moleküle Sauerstoff. Wie nun die Tabelle zeigt, braucht die Äpfelsäure aber nur die Hälfte. Da man daraus schliessen kann, dass die Oxydation nicht bis zur Kohlensäure, sondern bis zur Tartronsäure geht, so wurde versucht, das Endprodukt zu identifizieren. Das Ergebnis der Untersuchung zeigte deutlich, dass ich es nicht mit einem einzelnen Stoff zu tun hatte, sondern, dass das Endprodukt aus einer Reihe von Säuren bestand, die nebeneinander zu bestimmen nicht gelang. Ferner war durch

Abänderung obiger Versuchsbedingungen z. B. durch Änderung der Konzentration der Äpfelsäure das Oxydationsresultat ein ganz anderes. Aus Allem diesen zeigte es sich, dass diese Einwirkung von Kaliumdichromat auf Äpfelsäure nur von rein theoretischem Interesse war, und dass diese Methode keinen grossen praktischen Wert hatte.

Dénigès[1]) versuchte die Äpfelsäure vorsichtig zu oxydieren mit Kaliumpermanganat und erhielt zuerst Acetondicarbonsäure, dann Aceton und Kohlensäure.

Mestrezat[2]) studierte auch diesen Vorgang und kam zu dem Schluss, dass die Äpfelsäure in Kohlensäure und Wasser zerfällt.

Zu demselben Resultat kam ich, bevor Mestrezat seine Arbeit veröffentlichte durch nachstehende Versuche. 10 ccm der $\frac{n}{10}$ Äpfelsäurelösung wurden mit 100 ccm $\frac{n}{10}$ Permanganatlösung und 100 ccm Schwefelsäure (1 : 3) $^3/_4$ Stunde lang bei 20° beiseite gestellt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurücktitrirt und zwar wurden folgende Anzahl Kubikcentimeter verbraucht: 39,8, 39,6, 39,9. D. h. es waren im Durchschnitt auf 10 cc 60,2 ccm $\frac{n}{10}$ Kaliumpermanganatlösung nötig. Also 10 ccm $\frac{n}{10}$ Äpfelsäurelösung entsprachen 60,2 ccm $\frac{n}{10}$ Permanganatlösung. Da nun 10 ccm $\frac{n}{10}$ Permanganatlösung 0,08 g Sauerstoff abgeben und 10 ccm $\frac{n}{10}$ Äpfelsäurelösung 0,067 g

$$COOH\text{-}CH_2\text{-}CH\,OH\text{-}COOH$$

enthalten, so hatte $\frac{1}{2}$ Molekül 6,02 × 80 g Sauerstoff nötig. Eine Menge, die bis nahezu mit der theoretischen Annahme übereinstimmt, d. h. die Oxydation der Äpfelsäure vollzieht sich bis zur Kohlensäure nach folgender Formel:

$$\begin{matrix} COOH \\ C\,HOH \\ C\,H_2 \\ COOH \end{matrix} + 6\,O = 4\,CO_2 + 3\,H_2O.$$

---

[1]) Chem. Ctrbl. 00, I, 328.
[2]) C. r. 143, 185–86.

Einwirkung von Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat auf Bernsteinsäure.

Nach den Angaben, die man in der Literatur findet, verhält sich die Bernsteinsäure sehr widerstandsfähig gegenüber den Oxydationsmitteln. Verschiedene Versuche mit Kaliumdichromat, die genau, wie bei der Äpfelsäure angegeben ist, ausgeführt würden, bestätigten dies. Nicht allein gegen Kaliumdichromat, sondern auch gegen das Kaliumpermanganat in saurer Lösung verhält sich die Bernsteinsäure indifferent. 10 cc $\frac{n}{10}$ Bernsteinsäurelösung wurden mit 50 ccm $\frac{n}{10}$ Kaliumpermanganatlösung und 100 ccm Schwefelsäure (1 : 3) $^3/_4$ Stunden bei 20° stehen gelassen. Beim Zurücktitriren mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zeigte sich, dass nur 0,1 bis 0,2 ccm $\frac{n}{10}$ Kaliumpermanganatlösung verbraucht worden war. Daraus ist ersichtlich, dass die Bernsteinsäure praktisch nicht angegriffen wird. Ähnliche Ergebnisse muss Mestrezat[1]) erhalten haben, da er seine Äpfelsäurebestimmung in Gegenwart von Bernsteinsäure ausführt und dann die Bernsteinsäure aus der Oxydationsflüssigkeit wiedergewinnt.

Einwirkung von Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat auf andere organische Säuren.

Nachdem nun die Einwirkung von Dichromat und Permanganat auf die Stoffe, die in der, in der Einleitung erwähnten Versuchsflüssigkeit enthalten sind, durchprobiert waren, habe ich der Vollständigkeit wegen obige Oxydationsmittel auf eine Reihe anderer organischer Säuren einwirken lassen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung seien kurz wiedergegeben.

[1]) Compt. rend. 143. 185—186

$\frac{n}{10}$ Lösungen von	angewendete Anzahl von ccm	Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ $K_2Cr_2O_7$ Lösungen	Anzahl ccm 20% H_2SO_4	Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	Verbrauch von $\frac{n}{10}$ $K_2Cr_2O_7$ für 1 ccm $\frac{n}{10}$ Lösung
Citronensäure . .	5	20	20	10,1	1,98
Ameisensäure . .	5	20	20	10,0	2,0
Buttersäure . . .	5	50	50	49,85	0,03
Propionsäure . .	5	40	40	39,8	0,04
Valeriansäure . .	5	100	100	99,8	0,04
Iso-Valeriansäure	5	100	100	99.5	0,10

$\frac{n}{10}$ Lösungen von	angewendete Anzahl von ccm	Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$	Anzahl ccm H_2SO_4 (1:3)	Anzahl ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	Verbrauch von $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$ für 1 ccm $\frac{n}{10}$ Lösung
Citronensäure . .	10	100	100	38,9	6,11
Ameisensäure . .	10	50	50	30,4	1,96
Buttersäure . . .	10	100	100	99,9	0,01
Propionsäure . .	10	50	50	49,6	0,04
Valeriansäure . .	10	50	50	48,0	0,02
Iso-Valeriansäure	10	50	50	45,6	0,44

Aus vorstehender Tabelle ist ersichtlich, dass Citronensäure und Ameisensäure angegriffen werden, mit anderen Worten sie lassen eine quantitative Bestimmung auf oxydimetrischem Wege zu, da die Oxydationswerte sehr gut übereinstimmen mit den von der Theorie geforderten. Ferner möchte ich noch hervorheben, dass es gerade die Oxysäuren sind, die sich leicht und vollständig oxydiren lassen. Diese Eigenschaft kann dazu benutzt werden, die Oxysäuren neben den Fettsäuren, mit Ausnahmen der niedrigeren, zu erkennen oder zu bestimmen. Diese Versuche sollen durchaus nicht abschliessend sein, sondern die vorherigen Oxydationsversuche nur ergänzen.

Trennungsversuche der im Wein vorkommenden Hauptbestandteile.

Nachdem sich auf oxydimetrischem Wege ergeben hatte, dass Alkohol, Milchsäure und Äpfelsäure zu bestimmen sind und dass Bernsteinsäure unter den für eine Analyse in Betracht kommenden Bedingungen nicht angegriffen wird, so war nun das Nächste zu überlegen, in welcher Weise diese einzelnen Säuren zu trennen seien, um sie dann quantitativ bestimmen zu können.

Die Bestimmung des Alkohols bot keine Schwierigkeiten, da sich ja derselbe quantitativ von den übrigen Säuren, die vorher in die Natriumsalze übergeführt waren durch Destillation trennen lässt, und dann, nicht wie bisher durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Destillates, sondern vorteilhafter nach der im zweiten Teil angegebenen Methode bestimmt werden kann, nämlich durch Oxydation mittels Kaliumdichromat. Die bisherigen Ermittelungen der Essigsäure im Wein und ähnlichen Gemischen beruht darauf, dass man die Flüchtigkeit derselben benutzt, um sie von anderen nicht flüchtigen Stoffen zu trennen und dann im Destillat alkalimetrisch zu bestimmen, der dabei mit übergehende Alkohol hat selbstverständlich keinen Einfluss darauf. Diese Methode ist so brauchbar und gibt so gute Resultate, dass sie auch für vorliegenden Zweck ohne weiteres in Betracht kam. Schwieriger war es die Milchsäure von der Essigsäure und den übrigen Säuren zu trennen. Der Bestimmung der Milchsäure neben Essigsäure lag nach der neuen Methode[1]) nichts im Wege, wenn keine anderen oxydablen Stoffe wie z. B. Weinsäure und Äpfelsäure zugegen waren. Ausgehend von der in den angestellten Versuchen gemachten Beobachtung, dass sich Milchsäure neben Essigsäure bestimmen lässt, sofern nicht andere reduzierende Substanzen vorhanden sind, so war mein Bestreben vorerst zu versuchen, die Milchsäure auf

[1]) s. S. 38.

irgend eine Weise durch Destillation von den übrigen Säuren zu trennen. Der Alkohol kommt dabei nicht in Betracht, da man ihn ja vorher aus dem alkalischen Gemisch trennen kann. Beim ersten Versuch wurde nach folgender Weise verfahren. 10 ccm $\frac{n}{10}$ Milchsäurelösung wurden in den Kolben des für die Bestimmung der Essigsäure im Wein amtlich vorgeschriebenen Apparates gebracht und mit Wasserdämpfen abdestillirt. In der Vorlage konnte keine erhebliche Säuremenge nachgewiesen werden. Dieser Versuch wurde wiederholt, jedoch mit 20 ccm $\frac{n}{10}$ Milchsäurelösung. Das Resultat war dasselbe, denn es waren nur Spuren der Säure übergegangen. Auf Grund der weiteren Versuche war also auf diese Weise eine quantitative Bestimmung der Milchsäure nach der Destillation unmöglich. In der Dissertation von W. Hübner, Bonn 03, ist bereits eine ähnliche Trennungsmethode mittels überhitztem Wasserdampfes angegeben, wonach die Milchsäure quantitativ überdestilliren soll. Trotzdem ich nun die dort angegebenen Bedingungen bis ins Kleinste genau so eingehalten habe, gelang es mir bei mehrfachem Wiederholen der Versuche nicht, die Milchsäure quantitativ überzudestilliren. Es fehlen leider in der erwähnten Dissertation Angaben über die Temperatur des überhitzten Wasserdampfes vollständig. Ich schaltete deshalb zwischen dem Kolben und dem Dampfentwickler einen Dampfüberhitzer ein, um die Temperatur des Dampfes variieren zu können. Als Dampfüberhitzer benützte ich ein Kupferrohr von 120 cm Länge und 0,8 cm lichter Weite, welches in Spiralenform gebogen wurde. Mehrere Analysen mit verschieden überhitztem Wasserdampf zeigten, dass wohl mehr Milchsäure überdestillirte, wie ohne Dampfüberhitzer, jedoch konnten konstante Resultate nicht erzielt werden. Ferner sei bemerkt, dass die Methode noch zwei Nachteile hatte: erstens musste ein sehr grosses Quantum Wasser mitdestillirt werden, was viel zu unpraktisch ist, und zweitens wirkte das Quantum Wasser sehr störend bei der Oxy-

dation mit Kaliumdichromat in geschlossenen Flaschen. Um auf einem anderen Wege zum Ziele zu kommen, sollten noch einige Versuche angestellt werden, ob durch irgend ein indifferentes Mittel die Temperatur der Flüssigkeit in dem Kolben erhöht werden könnte.

I. Versuch: Es wurde ein Zusatz von festem Natriumsulfat gemacht. Resultat: destillirte Spuren von Schwefelsäure mit viel Wasser über, die Milchsäure jedoch unvollständig.

II. Versuch: Konzentrierte Schwefelsäure wurde zugesetzt. Resultat: Das Destillat enthielt zu wenig Säure, ausserdem wurde der Siedepunkt der Flüssigkeit nicht wesentlich erhöht. Verschiedene Messungen ergaben, dass der Siedepunkt des Gemisches bei 103° C lag.

III. Versuch: Sirupförmige Phosphorsäure wurde zugesetzt. Zuvor musste eine neue Lösung von Zinklaktat von demselben Gehalt, wie oben erwähnt, unter Zusatz einiger Tropfen Phosphorsäure hergestellt werden. Das Zinkphosphat, das ausgefallen war, wurde gut ausgewaschen. Die konzentrierte Lösung und die Waschwässer wurden vereinigt und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. 10 ccm dieser Lösung wurden mit 50 ccm sirupförmiger Phosphorsäure versetzt und der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen. Resultat: Das Destillat, welches ungefähr 1 Liter betrug, enthielt viel Spuren von Phosphorsäure, die trotz grosser Vorsichtsmassregeln mit übergerissen worden waren. Die anwesende Phosphorsäure wirkt jedoch bei der nachherigen Oxydation nicht störend, sehr dagegen die grosse Flüssigkeitsmenge. Das Destillat wurde in zwei Flaschen gefüllt mit je 40 ccm $\frac{n}{10}$ Kaliumdichromatlösung und je 40 ccm 20prozentiger Schwefelsäure versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurden die beiden Flüssigkeiten vereinigt und mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung in der üblichen Weise titrirt. 45,3 ccm waren davon nötig, also brauchte das ganze Destillat zur Oxydation 80,0 — 45,3 = 34,7 ccm $\frac{n}{10}$ Kaliumdichromat-

lösung. Zur Kontrolle der obengenannten Zinklaktatlösung wurden 10 ccm ohne vorheriger Destillation der Oxydation unter denselben Bedingungen unterworfen. Diese angewendeten 10 ccm verbrauchten 40.2 ccm Kaliumdichromatlösung. Diese Zahl zeigte einmal, dass die Milchsäurelösung den Gehalt einer $\frac{n}{10}$ Säure besass, das andere Mal, dass bei der Destillation eine Menge Milchsäure 5,5 ccm $\frac{n}{10}$ Kaliumdichromatlösung entsprechend = 13,8 % nicht mit übergegangen war. Weitere Versuche auf dieselbe Weise ausgeführt, zeigten noch ungünstigere Resultate. Daraus lässt sich wohl schliessen, dass nach dieser Methode eine absolut quantitative Trennung der Milchsäure nicht ausführbar ist.

Eine Methode, Milchsäure neben Essigsäure zu bestimmen, gründete Hübner[1]) darauf, dass die Milchsäure bei der Verkohlung mit Schwefelsäure Kohlenoxyd abspaltet, welches dann gemessen wird. Die Reaktion soll im folgenden Sinne verlaufen:

$$C_3 H_6 O_3 = C_2 H_4 O + H_2 O + CO.$$

Hübner[2]) beschreibt seine Methode wie folgt: „10 ccm einer Milchsäurelösung von bekanntem Gehalt wurden mit einem geringen Überschuss Barytwasser versetzt, zwecks Verseifung auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erhitzt und hierauf in einem Fraktionskölbchen bei mässiger Wärme im Vakuum verdampft. Nachdem der Inhalt des Kölbchens vollständig trocken war, befestigte ich das völlig erkaltete Kölbchen luftdicht an einem Nitrometer, welches mit Wasser gefüllt war. Der Hals des Fraktionskölbchens wurde mit einem Tropftrichter versehen, mit dessen Hilfe ich[2]) zu dem Rückstand einige ccm konzentrierter Schwefelsäure fliessen liess. Nun wurde die Verbindung zwischen Kölbchen und Nitrometer hergestellt. Durch vorsichtiges Erhitzen mit einer kleinen Bunsenflamme leitete ich[2]) die Reaktion ein. Das

[1]) Inaug. Diss. Bonn 03.
[2]) W. Hübner. Bonn 03. S. 43.

sich entwickelnde Kohlenoxyd drängte eine entsprechende Menge Luft in das Nitrometer. Die Reaktion verläuft schnell und glatt, das Ende derselben ist deutlich zu erkennen, indem sich das Reaktionsgemisch vollständig beruhigt. Um es von schwefliger Säure und Kohlensäure zu befreien, wurde das Gas mit 30prozentiger Natronlauge gewaschen, und nach einstündigem Stehen das Volumen des entstandenen Kohlenoxyds bestimmt. Unter Berücksichtigung der Temperatur und des Luftdrucks wurde die Berechnung ausgeführt."

Bei der Kontrolle dieser Versuche wurde gleichfalls ein Fraktionskölbchen benutzt, jedoch die konzentrierte Schwefelsäure durch das seitliche Ansatzrohr eintreten gelassen, um das Kohlenoxyd- und Luftgemisch, das bei der Einwirkung entstand, bequem in die Messbürette überleiten zu können. Als Flüssigkeit zum Verdrängen des Gasgemisches war es zweckentsprechend, konzentrierte Schwefelsäure zu nehmen, da diese ja als wasserentziehendes Mittel angewendet wurde. Das Gasgemisch wurde in der Hempelschen Gaspipette mit 30prozentiger Natronlauge gereinigt und dann das Volumen desselben genau festgestellt. Nach dieser Prozedur wurde das Gasgemisch in die Kupferchlorürabsorptionspipette gebracht, darauf zurück in die Messpipette und nun die Menge des absorbierten Kohlenoxydes gemessen. Die Ergebnisse nach dieser Methode waren folgende:

Angewendet:	Gefunden:
I. 0,328 g Zinklaktat	42,1 ccm CO bei O^0 und 760 mm = 0,2444 g Zinklaktat.
II. 0,135 g „	17,4 ccm CO bei O^0 und 760 mm = 0,1007 g Zinklaktat.
III. 0,298 g „	40,4 ccm CO bei O^0 und 760 mm = 0,222 g Zinklaktat.
IV. 0,157 g „	20,2 ccm CO bei O^0 und 760 mm = 0,116 g Zinklaktat.

Auf Grund dieser ungünstigen Resultate sah ich von weiteren Versuchen ab.

Wie oben erwähnt wird das Glycerin mit Kaliumdichromat in saurer Lösung zu Kohlensäure oxydirt; die Milchsäure zu Essigsäure und diese ist gegen das Oxydationsgemisch beständig. Da keine Schwierigkeiten bestehen, die Essigsäure zu ermitteln, so lag die Möglichkeit nahe, auch die aus der Milchsäure entstehende Essigsäure bestimmen zu können. In diesem Sinne angestellte Versuche scheiterten daran, dass das Destillat nie frei war von Schwefelsäure. Es wurde die Schwefelsäure immer mechanisch mitübergerissen. Fraktionieraufsätze vermochten dies nicht zu verhindern, deshalb versuchte ich, gestützt auf das D. R. Patent 172 931 (5. Oktober 04), die Essigsäure mit einer flüchtigen mit wässriger Essigsäure nicht mischbaren Flüssigkeit zu destilliren. Als geeignete Flüssigkeit wurde Xylol verwendet, welches in das Dampfentwicklungsgefäss des amtlichen Apparates gebracht wurde. Die Anwendung dieses Verfahrens mag in der Technik zur Gewinnung der Essigsäure sehr zweckdienlich sein, jedoch ist eine Destillation zur quantitativen Trennung der Essigsäure von der Schwefelsäure ohne Erfolg.

Nachdem diese vergeblichen Versuche angestellt waren, wurde der Plan aufgegeben zwecks Bestimmung der Milchsäure, dieselbe von den anderen Stoffen durch Destillation zu trennen. Wie schon hervorgehoben wurde, bietet es keine Schwierigkeit, die Milchsäure in Gegenwart von Essigsäure zu bestimmen. Die Hauptschwierigkeit lag also darin, die Milchsäure von den anderen Stoffen, von der Weinsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure zu trennen. Diese Schwierigkeit lässt sich beseitigen, wenn man die Erfahrung benutzt, die schon andere vor mir gemacht haben,[1]) dass nämlich die Baryumsalze der Wein-, Äpfel- und Bernsteinsäure sich 80 pro-

[1]) Compt. rend 143, 185. Ztschr. f. Nahr. u. Genussm. 01, 1320
" " " " " 01, 673.
" " " " " 01, 1172.

zentigem Alkohol gegenüber gleich verhalten, d h. dass sie darin praktisch genommen unlöslich sind. Dadurch war also eine Trennungsmethode für die Milchsäure ermöglicht. Es konnte auf diese Weise die Milchsäure, die Essigsäure und das beigesetzte Glycerin von den anderen Säuren getrennt werden und so die zu analysierende Flüssigkeit auf diese Weise in zwei Teile geschieden werden.

Der erste Teil enthielt die Essigsäure, Milchsäure und das Glycerin. Der zweite Teil enthält die Weinsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure.

Bei der Bestimmung des ersten Teiles war nun die Anwesenheit des noch vorhandenen Glycerins sehr hinderlich. Es war daher die nächste Aufgabe die Einwirkung von Kaliumdichromat auf Glycerin zu studieren. Das Verhalten war nochmals zu prüfen und die vorhandenen Angaben auf ihre Richtigkeit zu untersuchen. Sie konnten vollkommen als richtig bestätigt werden, d. h. das Glycerin wird durch Kaliumdichromat in folgender Weise vollständig zu Kohlensäure oxydiert.

$$C_3 H_5 (OH)_3 + 7O = 3 CO_2 + 4 H_2O.$$

Durch diese Tatsache einerseits und durch die Möglichkeit das Glycerin im Vakuum von den milchsauren und essigsauren Salzen durch Destillation zu trennen anderseits, war eine Bestimmungsmethode dieser 3 Stoffe nebeneinander gegeben und zwar indem man erst einmal die Acidität des Gemisches bestimmt und so einen Gesamtfaktor für beide Säuren hat. Wenn nun auch das Gemisch Kaliumdichromat nach der auf voriger Seite angegebenen Weise einwirken gelassen wird, so erhält man einen Gesamtwert für Milchsäure und Glycerin. Da man nun auf oben angegebenem Wege die Essigsäure getrennt von allen anderen bestimmen kann und man die Summe von Essigsäure und Milchsäre, wie schon erwähnt, durch Titration erhält, so bedurfte es nur noch der Bestimmung des Glycerins, das sich ja, wie schon erwähnt, durch Destillation im Vakuum trennen

lässt. Der zweite Teil lässt sich dadurch ausführen, dass man die Weinsäure als Weinstein bestimmt, die Äpfelsäure mit Kaliumpermanganat oxydirt und die Bernsteinsäure aus der Oxydationsflüssigkeit durch Ausäthern entfernt und direkt wägt.

Nachdem dieser Weg gegeben war, wurde nach vielen Vorversuchen gefunden, dass sich eine quantitative Bestimmung der im I. Teil angegebenen Mischung aus Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Alkohol in Gegenwart von Glycerin auf folgende Weise durchführen lässt.

Quantitative Trennung.

50 ccm der zu analysierenden Flüssigkeit wurden in einer Glasschale mit Barytwasser neutralisiert und auf 15 ccm eingedampft. Während dieser Operation ist darauf zu achten, dass die Lösung neutral bleibt, denn das vorhandene Laktid benötigt zur Verseifung auch ein bestimmtes Quantum Barytwasser. Der Abdampfrückstand wird mit wenig heissem Wasser in einen Messzylinder gespült und mit soviel Alkohol versetzt, dass das Gemisch 80 Prozent davon beträgt. Der entstandene Niederschlag wird dann mit Alkohol von derselben Stärke zuerst dekantierend, dann auf dem Filter gründlich ausgewaschen, Das Filtrat, welches die löslichen Baryumsalze der Essigsäure und Milchsäure und das Glycerin enthält, wird durch Eindampfen vom Alkohol befreit und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Von dieser Lösung wurde ein aliquoter Teil der Vakuumdestillation unterworfen, um das Glycerin zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde eine Retorte mit einer tubulierten Vorlage verbunden, welche durch einen Kugelkühler mit einer gutwirkenden Saugpumpe im Zusammenhang stand. Zum Messen des Vakuums war ein Manometer eingeschaltet. Es ist unbedingt erforderlich, dass die Destillation

bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur angenommen wird, da sonst Zersetzung des Glycerins und somit ein Verlust eintritt. Eine konstante Temperatur wurde dadurch erhalten, dass ich die Retorte, die durch einen Draht 2 cm über einem dünnen Eisenblech befestigt war, mit einem Luftbad umgab. Das Luftbad bestand aus einem Asbestkasten, welcher nach einer Seite offen zum überstülpen über die Retorte war. Um die Temperatur gut überwachen zu können, war ein Thermometer eingesetzt und um die Vorgänge in der Retorte sehen zu können, war in einer Seitenwand des Asbestkastens eine Scheibe aus Marienglas eingelassen. Die Destillation verlief nun folgendermassen: Zuerst wurde ohne Unterdruck bei einer Temperatur von 120° alle Flüssigkeit, soweit es möglich war, überdestillirt, dann wurde evakuirt bis auf 25—30 mm und die Temperatur auf 180° erhöht. Diese Bedingungen wurden während einer Stunde eingehalten. Das Glycerin geht dann in die Vorlage und in den Retortenhals über. Aus letzterem bringt man es in die Vorlage, wenn man durch den Tubus der Retorte einige ccm Wasser giesst und nochmals direkt zur Trockne verdampft. Das Destillat wurde auf ein bestimmtes Volumen gebracht und dann ebenso wie die Ausgangsflüssigkeit dieser Vakuumdestillation der Oxydation mit Kaliumdichromat unterworfen. Und zwar wurden bei den meisten Versuchen 5 ccm des Destillates bezüglich der Ausgangsflüssigkeit mit 50 ccm $\frac{n}{10}$ Kaliumdichromat und 50 ccm Schwefelsäure (20 % $_0$) eine Stunde in einer Druckflasche im Wasserbade erhitzt und nach dem Abkühlen der Überschuss von Dichromat unter Zusatz von Jodkalium mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat zurücktitrirt. Es muss hierbei immer Sorge getragen werden, dass Dichromat in grösserem Überschuss sich befindet, so dass also eventl. die hier angegebenen Zahlen entsprechend geändert werden müssen. Aus der Differenz der Oxydationswerte der Ausgangsflüssigkeit und des Destillates, auf gleiche Mengen Aus-

gangsflüssigkeit bezogen, resultiert der der Milchsäure entsprechende Oxydationswert, der zur Berechnung derselben dient. Es ist darauf zu achten, dass bei der Vakuumdestillation die zu destillirende Flüssigkeit vollkommen neutral, d. h. nicht sauer oder alkalisch reagiert, denn sonst treten Zersetzungen des Glycerins auf, die zu Differenzen Anlass geben können.

Der zweite Teil der Analyse, die im 80 prozentigen Alkohol unlöslichen Baryumsalze, wurde auf folgende Weise behandelt. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wurde mit dem Filter in einen Messcylinder gebracht und mit 20 ccm Wasser angerieben, welches mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert war, das Ganze dann mit Alkohol auf ein bestimmtes Volumen (z. B. 100 ccm) verdünnt, davon 80 ccm abfiltrirt mit einer Kaliumacetat-Chlorkaliumlösung und 2 ccm Eisessig versetzt, und nach gutem Umrühren 12 Stunden stehen gelassen. Der ausgeschiedene Weinstein wurde auf einem Filter gesammelt, bei 105° getrocknet und titrirt.[1]) Nachdem das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft war, um den Alkohol zu entfernen, fügte ich 50 ccm verdünnter Schwefelsäure hinzu und titrirte heiss mit $\frac{n}{10}$ Kaliumpermanganatlösung. Die Äpfelsäure wird dadurch zur Kohlensäure oxydiert, es bleibt daher die Bernsteinsäure, welche durch Permanganat nicht verändert wird, übrig. Die nach der Oxydation resultierende Flüssigkeit wird mit Quarzsand eingedampft und der Rückstand mit einem Soxhletschen Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen, nach dem Verdampfen des Äthers lässt sich aus der Gewichtszunahme des Kolbens die Bernsteinsäure berechnen. Die Alkoholbestimmung wurde nach der amtlichen Vorschrift[1]) ausgeführt, jedoch mit der Abänderung, dass die Flüssigkeit zuvor neutralisiert und der Alkohol im Destillat auf oxydimetrischem Wege be-

[1]) Vgl. Beschluss des Bundesrats vom 29. Juni 1901 zur Ausführung des Gesetzes, betr. den Verkehr mit Wein etc., vom 24. Mai 1901.

stimmt wurde. Die quantitative Ermittelung der Essigsäure geschah nach der gewöhnlichen Weise.

Nachdem durch Analysen, einer von mir selbst bereiteten Flüssigkeit, festgestellt worden war, dass nach vorstehend beschriebener Methode eine quantitative Trennung der einzelnen Säuren möglich war, so liess ich mir als Kontrolle von anderer Seite drei Gemische der genannten Säuren und Alkohole, deren Zusammensetzung mir also vollständig unbekannt war, herstellen, um sie zu analysieren. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Resultate der Trennung des Gemisches von Essigsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure und Alkohol in wässriger Lösung in Gegenwart von Glycerin.

In Gegenwart von Glycerin	gefunden in 100 ccm I	II	Es waren vorhanden
Essigsäure	0,200 g	0.200 g	0,202 g
Milchsäure	0,414 g	0,412 g	0,450 g
Äpfelsäure	0,310 g	0.314 g	0,319 g
Weinsäure	0,736 g	0,736 g	0,732 g
Bernsteinsäure . .	0.130 g	0,129 g	0,126 g
Alkohol	8,37 g	8,38 g	8,36 g

In Gegenwart von Glycerin	gefunden in 100 ccm I	II	es waren vorhanden
Essigsäure	0,272 g	0,275 g	0,282 g
Milchsäure	0,192 g	0,190 g	0,180 g
Weinsäure	0,282 g	0,284 g	0,293 g
Äpfelsäure	0,160 g	0,160 g	0,156 g
Bernsteinsäure . .	0,100 g	0,096 g	0,091 g
Alkohol	3,28 g	3,35 g	3,35 g

In Gegenwart von Glycerin	gefunden in 100 ccm I	II	es waren vorhanden
Essigsäure . . .	0,042 g	0,040 g	0,040 g
Milchsäure . . .	0,712 g	0,714 g	0,720 g
Weinsäure . . .	0,725 g	0,740 g	0,790 g
Äpfelsäure . . .	0,470 g	0,480 g	0,484 g
Bernsteinsäure . .	0,400 g	0 402 g	0,394 g
Alkohol	21,1 g	21,1 g	21,46 g

Nach diesen Analysenergebnissen dürfte die Annahme wohl berechtigt sein, dass die von mir angegebene Methode ein gangbarer Weg ist, um eine Mischung von Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Alkohol in Gegenwart von Glycerin quantitativ zu analysieren und, dass dadurch die Möglichkeit, die Bestimmungsmethode auf den Wein zu übertragen, einen bedeutenden Schritt näher gerückt ist.

IV. Schlusssätze.

1. Unter bestimmten Verhältnissen lassen sich die Oxysäuren mit Hilfe von Oxydationsmitteln wie Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat quantitativ bestimmen, während die niederen Fettsäuren sich unter gleichen Verhältnissen den Oxydationsmitteln gegenüber praktisch indifferent zeigen.

2. Die grosse Schwerlöslichkeit der Baryumsalze in 80 prozentigem Alkohol von Weinsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure gibt ein Mittel in die Hand, um das zu analysierende Gemisch von Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Alkohol in Gegenwart von Glycerin quantitativ in zwei Teile zu trennen.

4. Der erste Teil, enthaltend den Alkohol, die Essigsäure, die Milchsäure und das Glycerin lässt sich auf folgende Weise analysieren:

a) Alkohol durch Überdestilliren aus alkalischer Flüssigkeit und bestimmen mittels Dichromat im Destillat.

b) Essigsäure wie bisher durch Überdestilliren mittels Wasserdampfes und Titration des übergegangenen Teiles.

c) Milchsäure und Glycerin durch Feststellung des gemeinsamen Oxydationswertes mittels Kaliumdichromat, und nach dem Abdestilliren im Vakuum das Glycerin allein auf dieselbe Weise. Aus der bleibenden Differenz beider Werte lässt sich die Milchsäure berechnen.

4. Der zweite Teil, der die Weinsäure, Äpfelsäure, und Bernsteinsäure enthält, wird auf folgende Weise bestimmt.

a) Die Weinsäure wird als Kaliumbitartrat ausgefüllt und titrirt

b) Die Äpfelsäure wird durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat bestimmt.

c) Die Bernsteinsäure wird durch Ausäthern aus dem Oxydationsgemisch durch direkte Wägung gefunden.

5. Die Möglichkeit einer Trennung der Milchsäure durch Destillation mittels Wasserdampf, wie Hübner es angibt, konnte bei genauester Einhaltung, der von Hübner angegebenen Bedingungen nicht bestätigt werden. Wie überhaupt alle Versuche die Milchsäure durch Destillation von den anderen Stoffen quantitativ zu trennen misslang.

Vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie an der Königl. Universität München ausgeführt.

Bei ihrem Abschluss sei es mir gestattet meines sehr verehrten Lehrers, des verstorbenen Herrn Obermedizinalrates, Hofrat

Professor Dr. Albert Hilger

dankbarst zu gedenken. Auf seine Anregung begann ich über hydroxylierte Bernsteinsäuren zu arbeiten.

Herrn Dr. B. Pfyl und Herrn Dr. A. Heiduschka bin ich für die bewährten Ratschläge, mit denen sie mich dabei in liebenswürdigster Weise unterstützten, zu grossem Danke verpflichtet. Nach dem Austritt des Herrn Dr. B. Pfyl aus dem Pharmazeutischen Institut übernahm Herr Dr. A. Heiduschka in bereitwilligster Weise die weitere Leitung. Gleichzeitig gestatte ich mir, Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. Theodor Paul,

der inzwischen die Direktion des Institutes übernommen hatte, für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, bestens zu danken.

Lebenslauf.

Am 16. April 1877 wurde ich, Gustav Quincke, als Sohn des Fabrikanten Eduard Quincke zu Altena in Westfalen geboren. Nach dem Besuche des Progymnasiums zu Altena verliess ich dasselbe, um mich dem Studium der Pharmazie zu widmen. Nach dreijähriger Lehrzeit in Bochum und nach Ablegung der pharmazeutischen Gehilfenprüfung in Arnsberg, konditionierte ich 3 Jahre in verschiedenen Apotheken in Dresden, in Frankfurt, in London und in Berlin.

Im Oktober 1900 bezog ich die Universität München und bestand daselbst das pharmazeutische Staatsexamen am 18. Juni 1902.

Vom 1. Juli 1902 bis zum 1. Juli 1903 leistete ich meiner Militärpflicht in Nürnberg Genüge.

Wintersemester 1902/3 und Sommersemester 1903 lag ich dem Studium der Chemie an der Universität Erlangen ob und seitdem an der Universität München.

Am 4. August 1905 legte ich die Prüfung als Nahrungsmittelchemiker in München mit Erfolg ab.